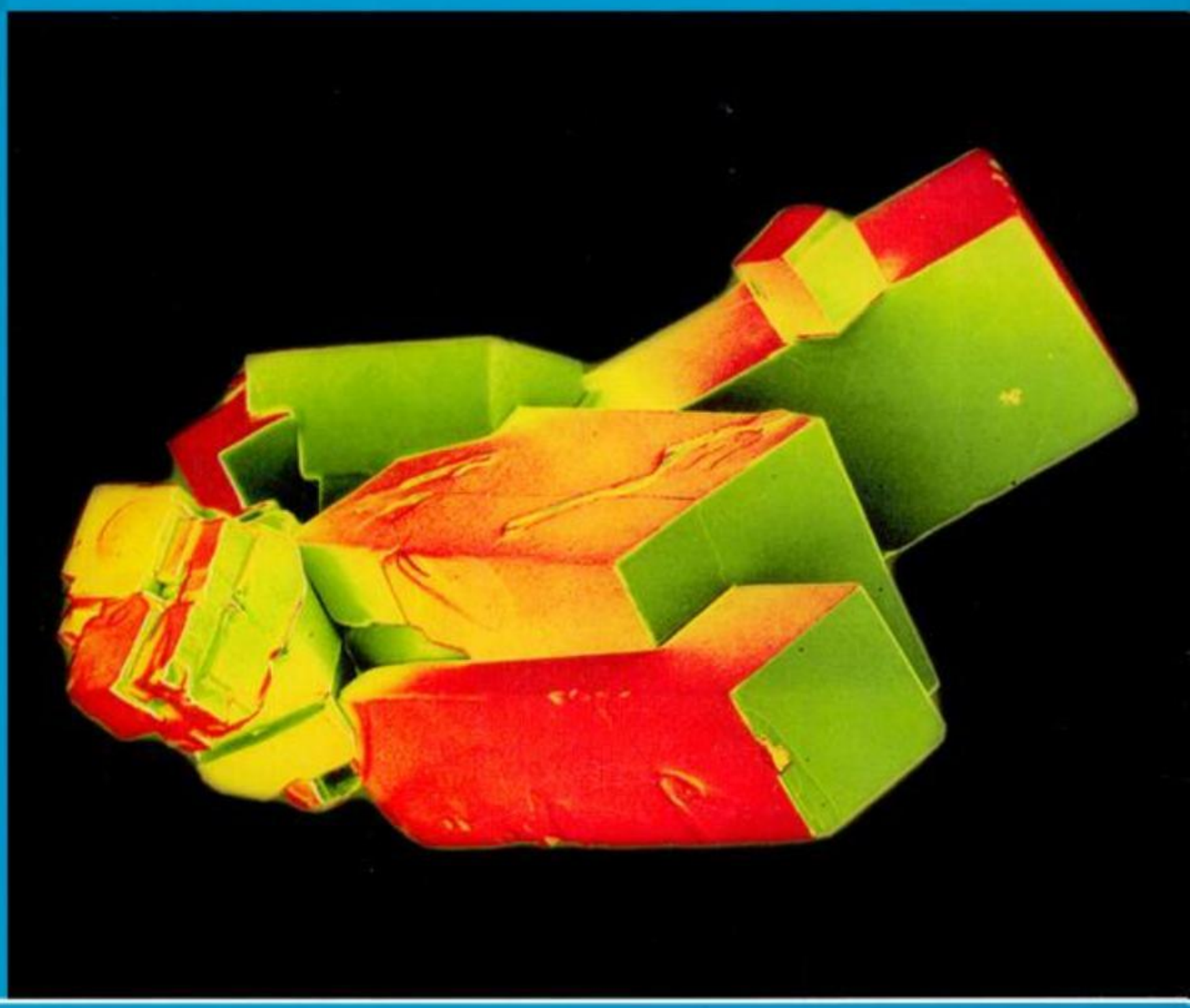
Atkins • Jones

Principios de Química

Los caminos del descubrimiento

3ª EDICIÓN



EDITORIAL MEDICA
panamericana

Copyrighted material

Título del original en inglés
CHEMICAL PRINCIPLES. THE QUEST FOR INSIGHT. Third Edition
© 2005, 2002, 1999 by P. W. Atkins and L. L. Jones
© Gestora de Derechos Autorales, S.L. Madrid, España

Publicado originalmente en los Estados Unidos por W. H. FREEMAN AND COMPANY, New York y Basingstoke
Copyright © 2005 de W. H. Freeman and Company
Todos los Derechos Reservados

First published in the United States by W. H. FREEMAN AND COMPANY, New York and Basingstoke
Copyright © 2005 by W. H. Freeman and Company
All Rights Reserved

3ª edición, febrero de 2006
1ª reimpresión de la 3ª edición, febrero de 2007

Traducción de
EDITORIAL MÉDICA PANAMERICANA S.A.
efectuada por los doctores María I. Gismondi, Ester Filinger, Emilia Más, Andrea Méndez, Silvia Rondinone y Rolando Rossi

Revisión efectuada por María I. Gismondi

Los editores han hecho todos los esfuerzos para localizar a los poseedores del copyright del material fuente utilizado. Si inadvertidamente hubieran omitido alguno, con gusto harán los arreglos necesarios en la primera oportunidad que se les presente para tal fin.

Gracias por comprar el original. Este libro es producto del esfuerzo de profesionales como usted, o de sus profesores, si usted es estudiante. Tenga en cuenta que fotocopiarlo es una falta de respeto hacia ellos y un robo de sus derechos intelectuales.

Las ciencias de la salud están en permanente cambio. A medida que las nuevas investigaciones y la experiencia clínica amplían nuestro conocimiento, se requieren modificaciones en las modalidades terapéuticas y en los tratamientos farmacológicos. Los autores de esta obra han verificado toda la información con fuentes confiables para asegurarse de que ésta sea completa y acorde con los estándares aceptados en el momento de la publicación. Sin embargo, en vista de la posibilidad de un error humano o de cambios en las ciencias de la salud, ni los autores, ni la editorial o cualquier otra persona implicada en la preparación o la publicación de este trabajo, garantizan que la totalidad de la información aquí contenida sea exacta o completa y no se responsabilizan por errores u omisiones o por los resultados obtenidos del uso de esta información. Se aconseja a los lectores confirmarla con otras fuentes. Por ejemplo, y en particular, se recomienda a los lectores revisar el prospecto de cada fármaco que planean administrar para cerciorarse de que la información contenida en este libro sea correcta y que no se hayan producido cambios en las dosis sugeridas o en las contraindicaciones para su administración. Esta recomendación cobra especial importancia con relación a fármacos nuevos o de uso infrecuente.

EDITORIAL MEDICA panamericana

Visite nuestra página web:
http://www.medicapanamericana.com

ARGENTINA
Marcelo T. de Alvear 2145
(C1122AAG) Buenos Aires, Argentina
Tel.: (54-11) 4821-5520 / 2066 / Fax (54-11) 4821-1214
e-mail: info@medicapanamericana.com

COLOMBIA
Carrera 7a A Nº 69-19 - Santa Fe de Bogotá D.C., Colombia
Tel.: (57-1) 345-4508 / 314-5014 / Fax: (57-1) 314-5015 / 345-0019
e-mail: infomp@medicapanamericana.com.co

ESPAÑA
Alberto Alcocer 24, 6º (28036) - Madrid, España
Tel.: (34) 91-1317800 / Fax: (34) 91-1317805 / (34) 91-4570919
e-mail: info@medicapanamericana.es

MÉXICO
Hegel Nº 141, 2º piso
Colonia Chapultepec Morales
Delegación Miguel Hidalgo - C.P. 11570 -México D.F.
Tel.: (52-55) 5262-9470 / Fax: (52-55) 2624-2827
e-mail: infomp@medicapanamericana.com.mx

VENEZUELA
Edificio Polar, Torre Oeste, Piso 6, Of. 6 C
Plaza Venezuela, Urbanización Los Caobos,
Parroquia El Recreo, Municipio Libertador, Caracas
Depto. Capital, Venezuela
Tel.: (58-212) 793-2857/6906/5985/1666 Fax: (58-212) 793-5885
e-mail: info@medicapanamericana.com.ve

IMPRESO EN LA ARGENTINA

ISBN: 978-950-06-0080-4
ISBN: 978-84-7903-734-5

Atkins, Peter
Principios de química: los caminos del descubrimiento / Peter Atkins y Loretta Jones - 3ª ed. - 1ª reimpresión - Buenos Aires: Médica Panamericana
992p.; 28×22 cm.

ISBN 978-950-06-0080-4

1. Química I. Jones, Loretta II. Título
CDD 540

Hecho el depósito que dispone la ley 11.723.
Todos los derechos reservados.
Este libro o cualquiera de sus partes
no podrán ser reproducidos ni archivados en sistemas
recuperables, ni transmitidos en ninguna forma o por
ningún medio, ya sean mecánicos o electrónicos,
fotocopiadoras, grabaciones o cualquier otro, sin el
permiso previo de Editorial Médica Panamericana S.A.

© 2006. EDITORIAL MÉDICA PANAMERICANA S.A.
Marcelo T. de Alvear 2145 - Buenos Aires - Argentina
EDITORIAL MÉDICA PANAMERICANA S.A.
Alberto Alcocer 24, 6ª - Madrid - España

Esta edición se terminó de imprimir y encuadernar
en el mes de febrero de 2007 en los talleres
de Compañía Gráfica Internacional S.A.
Agustín de Vedia 2948, Buenos Aires, Argentina

Copyrighted material

ÍNDICE RESUMIDO

FUNDAMENTOS F1

Introducción y orientación, Materia y energía, Elementos y átomos, Compuestos, Nomenclatura de los compuestos, Moles y masas molares, Determinación de las fórmulas químicas, Mezclas y soluciones, Ecuaciones químicas, Soluciones acuosas y precipitación, Ácidos y bases, Reacciones redox, Estequiometría, Reactivos limitantes

1 LOS ÁTOMOS: *EL MUNDO CUÁNTICO* 1

2 ENLACES QUÍMICOS 52

TÉCNICA 1 **Espectroscopia infrarroja** 84

3 FORMA Y ESTRUCTURA MOLECULARES 86

TÉCNICA 2 **Espectroscopia visible y ultravioleta** 124

4 LAS PROPIEDADES DE LOS GASES 126

5 LÍQUIDOS Y SÓLIDOS 161

TÉCNICA 3 **Difracción de rayos X** 196

6 TERMODINÁMICA: *PRIMERA LEY* 198

7 TERMODINÁMICA: *SEGUNDA Y TERCERA LEYES* 244

8 EQUILIBRIOS FÍSICOS 282

TÉCNICA 4 **Cromatografía** 326

9 EQUILIBRIOS QUÍMICOS 328

10 ÁCIDOS Y BASES 355

11 EQUILIBRIO ACUOSO 408

12 Electroquímica 444

13 Cinética química 483

14 LOS ELEMENTOS: *LOS PRIMEROS CUATRO GRUPOS PRINCIPALES* 531

15 LOS ELEMENTOS: *LOS ÚLTIMOS CUATRO GRUPOS PRINCIPALES* 574

16 LOS ELEMENTOS: *EL BLOQUE D* 607

17 QUÍMICA NUCLEAR 649

18 QUÍMICA ORGÁNICA I: *LOS HIDROCARBUROS* 678

TÉCNICA 5 **Espectrometría de masas** 702

19 QUÍMICA ORGÁNICA II: *POLÍMEROS Y COMPUESTOS BIOLÓGICOS* 704

TÉCNICA 6 **Resonancia magnética** 736

ÍNDICE

PREFACIO xv

FUNDAMENTOS

INTRODUCCIÓN Y ORIENTACIÓN F1

La química y la sociedad F1
La química: una ciencia en tres niveles F2
Cómo se hace ciencia F3
Las ramas de la química F4
Dominando a la química F5

A MATERIA Y ENERGÍA F5

A.1 Propiedades físicas F6
A.2 Energía F10
A.3 Fuerza F10
Ejercicios F11

B ELEMENTOS Y ÁTOMOS F13

B.1 Átomos F13
B.2 El modelo nuclear F14
B.3 Neutrones F17
B.4 Isótopos F19
B.5 La organización de los elementos F20
Ejercicios F22

C COMPUESTOS F23

C.1 ¿Qué son los compuestos? F23
C.2 Moléculas y compuestos moleculares F24
C.3 Iones y compuestos iónicos F26
Ejercicios F29

D NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS F30

D.1 Nombres de los cationes F30
D.2 Nombres de los aniones F30
D.3 Nombres de compuestos iónicos F32
Herramienta D.1 *Cómo nombrar los compuestos iónicos* F32
D.4 Nombres de compuestos moleculares inorgánicos F33
Herramienta D.2 *Cómo nombrar los compuestos moleculares inorgánicos simples* *F34*
D.5 Nombres de algunos compuestos orgánicos comunes F35
Ejercicios F36

E MOLES Y MASAS MOLARES F37

E.1 El mol F38
E.2 Masa molar F39
Ejercicios F43

F DETERMINACIÓN DE LAS FÓRMULAS QUÍMICAS F45

F.1 Composición porcentual de la masa F45
F.2 Determinación de fórmulas empíricas F46
F.3 Determinación de fórmulas moleculares F47
Ejercicios F48

G MEZCLAS Y SOLUCIONES F49

G.1 Clasificación de las mezclas F50
G.2 Técnicas de separación F51
G.3 Molaridad F52
G.4 Dilución F55
Herramienta G.1 *Cómo calcular el volumen de la solución madre requerida para una dilución determinada* *F55*
Ejercicios F56

H ECUACIONES QUÍMICAS F57

H.1 Simbología de las reacciones químicas F57
H.2 Equilibrio de las ecuaciones químicas F59
Ejercicios F60

I SOLUCIONES ACUOSAS Y PRECIPITACIÓN F61

I.1 Electrolitos F62
I.2 Reacciones de precipitación F63
I.3 Ecuaciones iónicas e iónicas netas F63
I.4 Aplicaciones de la precipitación F64
Ejercicios F66

J ÁCIDOS Y BASES F67

J.1 Ácidos y bases en solución acuosa F67
J.2 Ácidos y bases fuertes y débiles F69
J.3 Neutralización F71
Ejercicios F72

K REACCIONES REDOX F73

K.1 Oxidación y reducción F73
K.2 Números de oxidación: ruta de los electrones F74
Herramienta K.1 *Cómo asignar números de oxidación* *F75*
K.3 Agentes oxidantes y reductores F76
K.4 Equilibrio de ecuaciones redox simples F77
Ejercicios F78

L ESTEQUIOMETRÍA F80

L.1 Predicciones mol a mol F80
L.2 Predicciones masa a masa F81
Herramienta L.1 *Cómo llevar a cabo cálculos masa a masa* *F82*
L.3 Análisis volumétrico F83
Herramienta L.2 *Cómo interpretar una titulación* *F84*
Ejercicios F86

Copyrighted material

M REACTIVOS LIMITANTES F88
M.1 Rendimiento de la reacción F88
M.2 Límites de la reacción F89
Herramienta M.1 *Cómo identificar el reactivo limitante* F89
M.3 Análisis de combustión F90
Ejercicios F93

CAPÍTULO 1 LOS ÁTOMOS: *EL MUNDO CUÁNTICO*

OBSERVACIÓN DE LOS ÁTOMOS 1
1.1 Características de la radiación electromagnética 2
1.2 Radiación, cuantos y fotones 4
1.3 La dualidad onda-partícula de la materia 9
1.4 El principio de incertidumbre 10
1.5 Funciones de onda y niveles de energía 11
1.6 Espectros atómicos y niveles de energía 17
MODELOS DE ÁTOMOS 19
1.7 El número cuántico principal 19
1.8 Orbitales atómicos 20
1.9 Espín electrónico 26
¿Cómo conocer (Recuadro 1.1)...que un electrón tiene espín? 27
1.10 Estructura electrónica del hidrógeno 27
ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS 28
1.11 Energías de los orbitales 28
1.12 El principio de construcción 30
Herramienta 1.1 *Cómo predecir la configuración electrónica del estado fundamental de un átomo* 34
1.13 La estructura electrónica y la tabla periódica 34
El desarrollo de la tabla periódica (Recuadro 1.2) 35
PERIODICIDAD DE LAS PROPIEDADES ATÓMICAS 36
1.14 Radio atómico 36
1.15 Radio iónico 38
1.16 Energía de ionización 39
1.17 Afinidad electrónica 41
1.18 Efecto de par inerte 43
1.19 Relaciones diagonales 43
IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES 44
1.20 Elementos de los grupos principales 44
1.21 Metales de transición 45
Ejercicios 47

CAPÍTULO 2 ENLACES QUÍMICOS

ENLACES IÓNICOS 52
2.1 Formación de los enlaces iónicos 53
2.2 Interacciones entre iones 54
2.3 Configuración electrónica de los iones 57
2.4 Símbolos de Lewis 58
ENLACES COVALENTES 59
2.5 Naturaleza del enlace covalente 59
2.6 Estructura de Lewis 59
2.7 Estructura de Lewis para especies poliatómicas 60
Herramienta 2.1 *Cómo representar la estructura de Lewis de una especie poliatómica* 62
2.8 Resonancia 63
2.9 Carga formal 65
Herramienta 2.2 *Cómo asignar una carga formal* 66
EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO 67
2.10 Radicales y birradicales 67
¿Qué tiene que ver esto con (Recuadro 2.1) ...mantenerse vivo?
La autoconservación química 68
2.11 Niveles de valencia expandidos 68
2.12 Estructuras poco comunes de algunos compuestos del Grupo 13/III 70
ENLACES IÓNICOS VERSUS ENLACES COVALENTES 71
2.13 Correcciones al modelo covalente: la electronegatividad 71
2.14 Correcciones al modelo iónico: la polarizabilidad 73
FUERZAS Y LONGITUDES DE LOS ENLACES COVALENTES 74
2.15 Fuerza de los enlaces 74
2.16 Variación en la fuerza de los enlaces 75
2.17 Longitud de los enlaces 76
¿Cómo conocer (Recuadro 2.2)...la longitud de un enlace químico? 77
Ejercicios 79
TÉCNICA 1 Espectroscopia infrarroja 84

CAPÍTULO 3 FORMA Y ESTRUCTURA MOLECULARES

EL MODELO VSEPR 86
Fronteras de la química (Recuadro 3.1): fármacos por diseño y descubrimiento 87
3.1 El modelo VSEPR básico 88
3.2 Moléculas con pares solitarios sobre el átomo central 91
Herramienta 3.1 *Cómo utilizar el modelo VSEPR* 93
3.3 Moléculas polares 94
TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA 97
3.4 Enlaces sigma y pi 97
3.5 Hibridación de orbitales 99
3.6 Hibridación en moléculas más complejas 100
3.7 Enlaces en los hidrocarburos 103
3.8 Características de los enlaces dobles 104

Copyrighted material

TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES 106
3.9 Limitaciones de la teoría de Lewis 106
*¿Cómo conocer (**Recuadro 3.2**)...que los electrones no están apareados?* 106
3.10 Orbitales moleculares 107
3.11 Geometría electrónica de las moléculas diatómicas 108
*¿Cómo conocer (**Recuadro 3.3**)... las energías de los orbitales moleculares?* 110
Herramienta 3.2 *Cómo determinar la configuración electrónica y el orden de enlace de una especie diatómica homonuclear* 112
3.12 Enlaces en moléculas diatómicas heteronucleares 113
3.13 Orbitales en moléculas poliatómicas 114
3.14 Importancia en relación con los materiales: la teoría de la banda de sólidos 116
Ejercicios 118

TÉCNICA 2 Espectroscopia visible y ultravioleta 124

CAPÍTULO 4 LAS PROPIEDADES DE LOS GASES

NATURALEZA DE LOS GASES 127
4.1 Observaciones sobre los gases 127
4.2 Presión 127
4.3 Unidades de presión alternativas 129

LEYES DE LOS GASES 130
4.4 Ley de Boyle 131
4.5 Ley de Charles 132
4.6 Principio de Avogadro 134
4.7 Ley de los gases ideales 134
4.8 Aplicaciones de la ley de los gases ideales 135
Herramienta 4.1 *Cómo utilizar la ley de los gases ideales* 136
4.9 Densidad de los gases 138
4.10 Estequiometría de los gases en las reacciones químicas 139
4.11 Mezclas de gases 141

MOVIMIENTO MOLECULAR 143
4.12 Difusión y efusión 144
4.13 Modelo cinético de los gases 145
4.14 Distribución de velocidades de Maxwell 148
*¿Cómo conocer (**Recuadro 4.1**)...la distribución de las velocidades moleculares?* 149

IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES: GASES REALES 150
4.15 Desviaciones de la idealidad 150
4.16 Licuefacción de los gases 151
4.17 Ecuaciones de estado de los gases reales 152
Ejercicios 154

CAPÍTULO 5 LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

FUERZAS INTERMOLECULARES 161
5.1 La formación de fases condensadas 162
5.2 Fuerzas ión-dipolo 162
5.3 Fuerzas dipolo-dipolo 163
5.4 Fuerzas de London 165
5.5 Puentes de hidrógeno 168

ESTRUCTURA LÍQUIDA 169
5.6 Orden en los líquidos 170
5.7 Viscosidad y tensión superficial 170

ESTRUCTURAS SÓLIDAS 172
5.8 Clasificación de los sólidos 172
*¿Cómo conocer (**Recuadro 5.1**)... cuál es la apariencia de una superficie?* 173
5.9 Sólidos metálicos 174
5.10 Celdas unitarias 176
5.11 Estructuras iónicas 179
5.12 Sólidos moleculares 181
5.13 Sólidos en red 182

IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES 183
5.14 Propiedades de los sólidos 183
*Fronteras de la Química (**Recuadro 5.2**): superconductores a alta temperatura* 184
5.15 Aleaciones 186
5.16 Cristales líquidos 187
Ejercicios 189

TÉCNICA 3 Difracción de rayos X 196

CAPÍTULO 6 TERMODINÁMICA: *PRIMERA LEY*

SISTEMAS, ESTADOS Y ENERGÍA 198
6.1 Sistemas 199
6.2 Trabajo y energía 199
6.3 Trabajo de expansión 201
6.4 Calor 204
6.5 Medición del calor 205
6.6 Primera ley 206
6.7 Funciones de estado 207
6.8 Interludio molecular: origen de la energía interna 210

ENTALPÍA 212
6.9 El calor se transfiere a presión constante 212
6.10 Capacidades caloríficas a volumen y presión constantes 214
6.11 Interludio molecular: origen de las capacidades caloríficas de los gases 215
6.12 Entalpía del cambio físico 217
6.13 Curvas de calentamiento 219

*¿Cómo conocer (**Recuadro 6.1**)... la forma de una curva de calentamiento?* 220
ENTALPÍA DEL CAMBIO QUÍMICO 221
6.14 Entalpías de reacción 221
6.15 Relación entre ΔH y ΔU 223
6.16 Entalpías de reacción estándar 224
6.17 Combinación de entalpías de reacción: ley de Hess 225
Herramienta 6.1 *Cómo usar la ley de Hess* 226
6.18 Rendimiento de calor de las reacciones 227
*¿Qué relación hay con (**Recuadro 6.2**)... el ambiente? Combustibles alternativos* 228
6.19 Entalpías de formación estándar 229
6.20 El ciclo de Born-Haber 232
6.21 Entalpías de enlace 233
6.22 Variación de la entalpía de reacción con la temperatura 235
Ejercicios 237

CAPÍTULO 7 TERMODINÁMICA: *SEGUNDA Y TERCERA LEYES*

ENTROPÍA 244
7.1 Cambio espontáneo 245
7.2 Entropía y desorden 245
7.3 Cambios en la entropía 247
7.4 Cambios en la entropía que acompañan los cambios en el estado físico 250
7.5 Una interpretación molecular de la entropía 253
7.6 Equivalencia de las entropías estadística y termodinámica 255
7.7 Entropías molares estándar 257
7.8 Entropías de reacción estándar 260
CAMBIOS GLOBALES EN LA ENTROPÍA 261
7.9 Entorno 261
7.10 El cambio global en la entropía 263
7.11 Equilibrio 266
ENERGÍA LIBRE 267
7.12 Enfoque en el sistema 267
7.13 Energía libre de reacción 270
7.14 Energía libre y trabajo de no expansión 272
7.15 Efecto de la temperatura 274
7.16 Cambios de la energía libre en los sistemas biológicos 275
Ejercicios 276

CAPÍTULO 8 EQUILIBRIOS FÍSICOS

FASES Y TRANSICIONES DE FASES 283
8.1 Presión de vapor 283
8.2 Volatilidad y fuerzas intermoleculares 284
8.3 La variación de la presión de vapor con la temperatura 285
8.4 Ebullición 286
8.5 Congelación y fusión 287
8.6 Diagramas de fase 288
8.7 Propiedades críticas 290
SOLUBILIDAD 291
8.8 Naturaleza molecular de la disolución 292
8.9 La regla de lo similar disuelve lo similar 293
8.10 Presión y solubilidad de los gases: la ley de Henry 295
*Fronteras de la química (**Recuadro 8.1**): distribución de fármacos* 296
8.11 Temperatura y solubilidad 297
8.12 Entalpía de solución 298
8.12 Energía libre de solución 301
PROPIEDADES COLIGATIVAS 301
8.14 Molalidad 302
Herramienta 8.1 *Cómo utilizar la molalidad* 303
8.15 Disminución de la presión de vapor 304
8.16 Elevación del punto de ebullición y descenso del punto de congelación 306
8.17 Ósmosis 308
Herramienta 8.2 *Cómo utilizar propiedades coligativas para determinar la masa molar* 310
MEZCLAS LÍQUIDAS BINARIAS 312
8.18 Presión de vapor de una mezcla líquida binaria 312
8.19 Destilación 314
8.20 Azeótropos 316
Ejercicios 317
TÉCNICA 4 Cromatografía 326

CAPÍTULO 9 EQUILIBRIOS QUÍMICOS

REACCIONES EN EL EQUILIBRIO 329
9.1 Reversibilidad de las reacciones 329
9.2 Equilibrio y la ley de acción de masas 330
9.3 Origen termodinámico de las constantes de equilibrio 333
CONSTANTES DE EQUILIBRIO 338
9.4 Constante de equilibrio en términos de concentraciones molares de gases 338
9.5 Formas alternativas de la constante de equilibrio 340
9.6 Extensión de una reacción 342
9.7 Dirección de reacción 343
9.8 Utilización de la constante de equilibrio 344
Herramienta 9.1 *Cómo construir y utilizar un cuadro de equilibrio* 344
LA RESPUESTA DE LOS EQUILIBRIOS A LOS CAMBIOS EN LAS CONDICIONES 348
9.9 Adición y extracción de reactivos 348
9.10 Compresión de una mezcla de reacción 351
9.11 Temperatura y equilibrio 352

Copyrighted material

9.12 Catalizadores y logros de Haber 355
9.13 Importancia en biología: homeostasis 356
Ejercicios 357

CAPÍTULO 10 ÁCIDOS Y BASES

NATURALEZA DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES 365
10.1 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry 365
10.2 Ácidos y bases de Lewis 368
10.3 Óxidos ácidos, básicos y anfóteros 369
10.4 Intercambio de protones entre moléculas de agua 370
10.5 La escala de pH 371
10.6 pOH de las soluciones 374
ÁCIDOS Y BASES DÉBILES 374
10.7 Constantes de acidez y basicidad 375
10.8 Pares conjugados 377
10.9 Estructura molecular y fuerza de los ácidos 379
10.10 Fuerza de los oxácidos 380
pH DE LAS SOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES DÉBILES 383
10.11 Soluciones de ácidos débiles 383
Herramienta 10.1 *Cómo calcular el pH de una solución de un ácido débil* 383
10.12 Soluciones de bases débiles 385
Herramienta 10.2 *Cómo calcular el pH de una solución de una base débil* 385
10.13 pH de las soluciones salinas 387
ÁCIDOS Y BASES POLIPRÓTICOS 390
10.14 pH de la solución de un ácido poliprótico 391
10.15 Soluciones de sales de ácidos polipróticos 392
10.16 Concentraciones de las especies del soluto 393
Herramientas 10.3 *Cómo calcular las concentraciones de todas las especies en una solución de un ácido poliprótico* 393
10.17 Composición y pH 395
¿Qué relación hay con (Recuadro 10.1)… el medio ambiente? La lluvia ácida y la reserva de genes 396
AUTOPROTÓLISIS Y pH 398
10.18 Soluciones muy diluidas de ácidos y bases fuertes 398
10.19 Soluciones muy diluidas de ácidos débiles 400
Ejercicios 402

CAPÍTULO 11 EQUILIBRIO ACUOSO

SOLUCIONES MIXTAS Y SOLUCIONES AMORTIGUADORAS 408
11.1 Acción de la solución amortiguadora 409
11.2 Diseño de una solución amortiguadora 410
11.3 Capacidad amortiguadora 413
¿Qué tiene que ver esto con (Recuadro 11.1)… mantenerse vivo? Soluciones amortiguadoras fisiológicas 414
TITULACIONES 415
11.4 Titulaciones de ácido fuerte con base fuerte 415
Herramienta 11.1 *Cómo calcular el pH durante una titulación de ácido fuerte con base fuerte* 416
11.5 Titulación de ácido fuerte con base débil y de ácido débil con base fuerte 417
Herramienta 11.2 *Cómo calcular el pH durante una titulación de un ácido débil o una base débil* 421
11.6 Indicadores ácido-base 422
11.7 Estequiometría de titulaciones de un ácido poliprótico 425
EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD 427
11.8 Producto de solubilidad 427
11.9 Efecto de ión común 429
11.10 Predicción de precipitación 431
11.11 Precipitación selectiva 432
11.12 Disolución de precipitados 433
11.13 Formación de iones complejos 434
11.14 Análisis cualitativo 435
Ejercicios 438

CAPÍTULO 12 ELECTROQUÍMICA

REPRESENTACIÓN DE LAS REACCIONES REDOX 444
12.1 Hemirreacciones 444
12.2 Igualación de las ecuaciones redox 445
Herramienta 12.1 *Cómo igualar ecuaciones redox complicadas* 445
PILAS GALVÁNICAS 448
12.3 Estructura de las pilas galvánicas 448
12.4 Potencial de pila y energía libre de reacción 449
12.5 Notación de las pilas 451
Herramienta 12.2 *Cómo escribir la reacción de pila correspondiente a un diagrama de pila* 454
12.6 Potenciales estándar 454
12.7 La serie electroquímica 459
12.8 Potenciales estándar y constantes de equilibrio 460
Herramienta 12.3 *Cómo calcular las constantes de equilibrio a partir de información electroquímica* 461
12.9 La ecuación de Nernst 462
12.10 Electrodos selectivos para iones 464
ELECTRÓLISIS 464
12.11 Celdas electrolíticas 465
12.12 Productos de la electrólisis 466
Herramienta 12.4 *Cómo predecir el resultado de la electrólisis* 468
IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES 469
12.13 Aplicaciones de la electrólisis 469

12.14 Corrosión 470
12.15 Pilas en la práctica 472
*Fronteras de la química (**Recuadro 12.1**): pilas de combustible* 474
Ejercicios 476

CAPÍTULO 13 CINÉTICA QUÍMICA

VELOCIDADES DE REACCIÓN 483
13.1 Concentración y velocidad de reacción 484
*¿Cómo conocer (**Recuadro 13.1**)...qué les pasa a los átomos durante una reacción?* 486
13.2 Velocidad instantánea de reacción 486
13.3 Leyes de velocidad y orden de reacción 488
CONCENTRACIÓN Y TIEMPO 493
13.4 Leyes de velocidad integradas de primer orden 494
13.5 Semivida en las reacciones de primer orden 497
13.6 Leyes de la velocidad integradas de segundo orden 498
MECANISMOS DE REACCIÓN 500
13.7 Reacciones elementales 500
13.8 Leyes de velocidad de las reacciones elementales 502
13.9 Reacciones en cadena 506
13.10 Velocidades y equilibrio 507
MODELOS DE REACCIONES 508
13.11 Efecto de la temperatura 508
13.12 Teoría de colisiones 512
*¿Cómo conocer (**Recuadro 13.2**)...qué sucede durante una colisión molecular?* 514
13.13 Teoría del complejo activado 515
REACCIONES DE ACELERACIÓN 517
13.14 Catálisis 517
*¿Qué tiene que ver esto con (**Recuadro 13.3**)... el ambiente? Protección de la capa de ozono* 518
13.15 Catalizadores en seres vivos: Enzimas 521
Ejercicios 523

CAPÍTULO 14 LOS ELEMENTOS: *LOS PRIMEROS CUATRO GRUPOS PRINCIPALES*

TENDENCIA PERIÓDICA 532
14.1 Propiedades atómicas 532
14.2 Tendencias de enlace 533
HIDRÓGENO 536
14.3 El elemento 536
14.4 Compuestos de hidrógeno 537
GRUPO 1: METALES ALCALINOS 538
14.5 Los elementos del Grupo 1 539
14.6 Propiedades químicas de los metales alcalinos 540
14.7 Compuestos de litio, sodio y potasio 542
GRUPO 2: METALES ALCALINOTÉRREOS 543
14.8 Los elementos del Grupo 2 544
14.9 Compuestos de berilio y magnesio 546
14.10 Compuestos de calcio 547
GRUPO 13/III: FAMILIA DEL BORO 548
14.11 Elementos del Grupo 13/III 549
14.12 Óxidos del Grupo 13/III 550
14.13 Nitritos y haluros 552
14.14 Boranos, borohidruros y boruros 553
GRUPO 14/IV: LA FAMILIA DEL CARBONO 554
14.15 Los elementos del Grupo 14/IV 554
14.16 Diferentes formas del carbono 556
*Fronteras de la química (**Recuadro 14.1**): nanotubos, la tubería más pequeña de la naturaleza* 558
14.17 Silicio, germanio, estaño y plomo 559
14.18 Óxidos de carbono 560
*¿Qué relación hay con (**Recuadro 14.2**)... el medio ambiente? El efecto invernadero* 560
14.19 Óxidos de silicio: los silicatos 562
14.20 Otros compuestos importantes del Grupo 14/IV 565
IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES 566
14.21 Vidrios 566
14.22 Cerámicas 567
Ejercicios 568

CAPÍTULO 15 LOS ELEMENTOS: *LOS ÚLTIMOS CUATRO GRUPOS PRINCIPALES*

GRUPO 15/V: LA FAMILIA DEL NITRÓGENO 575
15.1 Los elementos del Grupo 15/V 575
15.2 Compuestos con hidrógeno y halógenos 577
15.3 Óxidos y oxácidos del nitrógeno 579
15.4 Óxidos y oxácidos del fósforo 581
GRUPO 16/VI: LA FAMILIA DEL OXÍGENO 583
15.5 Los elementos del Grupo 16/VI 583
15.6 Compuestos con hidrógeno 586
15.7 Óxidos y oxácidos del azufre 588
15.8 Haluros de azufre 590
GRUPO 17/VII: LOS HALÓGENOS 590
15.9 Los elementos del grupo 17/VII 590
15.10 Compuestos de los halógenos 593
GRUPO 18/VIII: LOS GASES NOBLES 595
15.11 Los elementos del Grupo 18/VIII 595
15.12 Compuestos de los gases nobles 596
IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES 598
15.13 Materiales blandos: coloides, geles y biomateriales 598

*Fronteras de la química (**Recuadro 15.1**): materiales autoensamblantes* 599
15.14 Fósforos y otros materiales luminiscentes 600
Ejercicios 602

CAPÍTULO 16 LOS ELEMENTOS: *EL BLOQUE D*

ELEMENTOS DEL BLOQUE *D* Y SUS COMPUESTOS 607
16.1 Tendencias en las propiedades físicas 608
16.2 Tendencias en las propiedades químicas 610
ELEMENTOS SELECCIONADOS: UNA EXPLORACIÓN 612
16.3 Del escandio al níquel 612
16.4 Grupos 11 y 12 616
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN 620
16.5 Complejos de coordinación 620
*¿Qué relación hay con (**Recuadro 16.1**)...mantenerse vivo? Por qué se deben ingerir metales d* 621
Herramienta 16.1 *Cómo nombrar a los complejos y a los compuestos de coordinación de los metales d* 624
16.6 Estructura de los complejos 625
16.7 Isómeros 626
*¿Cómo conocer (**Recuadro 16.2**)...que un complejo es ópticamente activo?* 629
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS COMPLEJOS 631
16.8 Teoría del campo cristalino 631
16.9 Serie espectroquímica 634
16.10 Colores de los complejos 636
16.11 Propiedades magnéticas de los complejos 636
16.12 Teoría del campo ligando 638
IMPACTO SOBRE LOS MATERIALES 640
16.13 Acero 640
16.14 Aleaciones no ferrosas 641
16.15 Materiales magnéticos 642
Ejercicios 643

CAPÍTULO 17 QUÍMICA NUCLEAR

DESINTEGRACIÓN NUCLEAR 649
17.1 Evidencia de la desintegración nuclear espontánea 650
17.2 Reacciones nucleares 651
17.3 Patrón de estabilidad nuclear 654
17.4 Predicción del tipo de desintegración nuclear 655
17.5 Nucleosíntesis 656
*¿Qué relación hay con (**Recuadro 17.1**)...mantenerse vivo? Medicina nuclear* 658
RADIACIÓN NUCLEAR 659
17.6 Efectos biológicos de la radiación 659
17.7 Medición de la velocidad de desintegración nuclear 660
*Cómo conocer (**Recuadro 17.2**)...cuán radiactivo es un material?* 661
17.8 Usos de los radioisótopos 664
ENERGÍA NUCLEAR 665
17.9 Conversión masa-energía 665
17.10 Fisión nuclear 667
17.11 Fusión nuclear 670
17.12 Química de la energía nuclear 671
Ejercicios 673

CAPÍTULO 18 QUÍMICA ORGÁNICA I: *LOS HIDROCARBUROS*

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS 678
18.1 Tipos de hidrocarburos alifáticos 679
Herramienta 18.1 *Cómo nombrar a los hidrocarburos alifáticos* 681
18.2 Isómeros 683
18.3 Propiedades de los alcanos 686
18.4 Reacciones de sustitución de alcanos 687
18.5 Propiedades de los alquenos 688
18.6 Adición electrofílica 690
COMPUESTOS AROMÁTICOS 691
18.7 Nomenclatura de los arenos 691
18.8 Sustitución electrofílica 692
IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES: COMBUSTIBLES 695
18.9 Gasolina 695
18.10 Carbón 696
Ejercicios 697

TÉCNICA 5 Espectrometría de masa 702

CAPÍTULO 19 QUÍMICA ORGÁNICA II: *POLÍMEROS Y COMPUESTOS BIOLÓGICOS*

GRUPOS FUNCIONALES COMUNES 704
19.1 Haloalcanos 705
19.2 Alcoholes 705
19.3 Éteres 706
19.4 Fenoles 707
19.5 Aldehídos y cetonas 707
19.6 Ácidos carboxílicos 708
19.7 Ésteres 709
19.8 Aminas, aminoácidos y amidas 710
Herramienta 19.1 *Cómo nombrar compuestos sencillos con grupos funcionales* 711
IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES 712
19.9 Polimerización por adición 713
19.10 Polimerización por condensación 715
19.11 Copolímeros y materiales compuestos 718
19.12 Propiedades físicas de los polímeros 719

*Fronteras de la química (**Recuadro 19.1**): polímeros conductores* 720

IMPORTANCIA EN BIOLOGÍA 722
19.13 Proteínas 722
19.14 Hidratos de carbono 725
19.15 Ácidos nucleicos 727
Ejercicios 730

TÉCNICA 6 Resonancia magnética 736

APÉNDICE 1 Símbolos, unidades y técnicas matemáticas A1
1A Símbolos A1
1B Unidades y conversiones de unidades A3
1C Notación científica A6
1D Exponentes y logaritmos A7
1E Ecuaciones y gráficos A8
1F Cálculo infinitesimal A9

APÉNDICE 2 Datos experimentales A11
2A Datos de termodinámica a 25 °C A11
2B Potenciales estándares a 25 °C A18
2C Configuraciones electrónicas de átomos en estado basal A20
2D Elementos A22
2E Las primeras 23 sustancias químicas de la producción industrial en los Estados Unidos en el año 2002 A34
APÉNDICE 3 Nomenclatura A35
3A Nomenclatura de iones poliatómicos A35
3B Nombres comunes de las sustancias químicas A36
3C Nombres de algunos cationes comunes con números de carga variables A36

GLOSARIO B1

RESPUESTAS C1
Autoevaluación B C1
Ejercicio de número impar C10

CRÉDITO DE LAS ILUSTRACIONES D1

ÍNDICE ANALÍTICO E1

Copyrighted material

Carta de los autores

Estimados colegas:

Nos complace presentar esta nueva edición de nuestro libro de texto, *Principios de Química: Los caminos del descubrimiento*. Esta diseñado para un curso riguroso de química introductoria y dirigida a aquellos estudiantes que se orientarán a la ingeniería, las ciencias biológicas y la medicina, o ciencias del medio ambiente, al igual que a las carreras de química.

Al enfatizar la naturaleza de la química y cómo se obtiene su conocimiento, *Principios de Química* alienta a los estudiantes a inquirir y a recorrer el camino del descubrimiento. Mantuvimos la estructura global del texto, que fue tan bien recibida, comenzando con una revisión de las bases químicas en las secciones de Fundamentos seguida por una organización de "primero los átomos" que introduce a los estudiantes en la estructura más básica de la materia antes de profundizar este conocimiento para desarrollar propiedades e interacciones más complejas.

En esta nueva edicion mejoramos el libro en tres áreas: ilustraciones, resolución de problemas y nivel del texto. Se volvieron a dibujar casi todas las estructuras moleculares utilizando programas de modelado molecular. Por razones de claridad se simplificaron muchas de las ilustraciones, y muchos de los gráficos se hicieron más cuantitativos y por lo tanto más útiles para los estudiantes. Añadimos nuevos ejercicios de muestra para ayudar a los estudiantes a agudizar sus capacidades para resolver problemas antes de afrontar los ejercicios de final de capítulo. También hemos puesto especial atención en asegurar que el nivel del texto sea parejo y coherente a lo largo del libro.

Se redujo la extensión de esta edición para facilitar su uso a los estudiantes. Esta reducción se logró principalmente a través de cambios en el diseño. No se ha recortado ninguno de los temas centrales. A través de todo el libro intentamos presentar la información más sucintamente y se desplazaron algunos de los temas menos importantes a la página web del libro (en inglés). Los temas trasladados a la página web incluyen la regla de las fases y entalpías de hidratación de iones del capítulo 8, cálculos de titulaciones de ácidos polipróticos del capítulo 11 y mecanismos de sustitución nucleofílica del capítulo 19.

Es gratificante la respuesta que hemos tenido a las primeras dos ediciones. Expresamos nuestro agradecimiento a todos aquellos que nos proporcionaron opiniones: hemos prestado especial atención a sus comentarios mientras preparabamos esta nueva edición. Esperamos que el estudiante moderno y el profesor encuentren un libro de texto interesante, dinámico e interactivo, y aguardamos expectantes sus opiniones.

Sinceramente,

Peter Atkins

Loretta Jones

Copyrighted material

PREFACIO

PRINCIPIOS DE QUÍMICA

Este libro de texto está concebido para un curso riguroso de química introductoria. Sus temas centrales desafían a los estudiantes a pensar y a inquirir mientras que, al mismo tiempo, adquieren fundamentos sólidos acerca de los principios de la química. Ayuda a los estudiantes de todos los niveles a aprender a pensar, plantear interrogantes y abordar problemas. Para proporcionar tal apoyo, *Principios de Química* está organizado de una forma lógica que favorece la comprensión y ofrece a los estudiantes un amplio espectro de ayuda pedagógica.

ORGANIZACIÓN DE "PRIMERO LOS ÁTOMOS"

Principios de Química presenta los conceptos de química en una secuencia lógica que aumenta la comprensión de los estudiantes. La **secuencia de primero los átomos** comienza con el comportamiento de los átomos y moléculas e incorpora propiedades e interacciones más complejas.

- Los átomos y las moléculas se abordan en primer término (con un análisis de la mecánica cuántica y los orbitales moleculares) y esto proporciona la base para comprender la mayoría de las propiedades y modelos de gases, líquidos y sólidos.
- Luego se estudia la **termodinámica y el equilibrio**, y se desarrolla así una comprensión conceptual de la entropía y la energía libre. Esta presentación integrada coloca un cimiento común para estos conceptos y provee una base para la formulación de la constante de equilibrio.
- La **cinética** muestra la naturaleza dinámica de la química y el papel crucial del conocimiento y la construcción de modelos para identificar los mecanismos de reacción.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

- El texto presenta tres niveles de apoyo para la resolución de problemas dentro del capítulo, que afianzan los conceptos adquiridos por los estudiantes.

1. Los **Ejercicios de muestra** presentan brevemente cómo se utiliza un concepto o fórmula matemática *específica* (p. 5).

2. Los **Ejemplos prácticos** incluyen una sección de *Estrategia*, que muestra a los estudiantes cómo organizar la información y resolver problemas utilizando *combinaciones* de conceptos aprendidos. En esta nueva edición, muchas *Soluciones* en los Ejemplos prácticos se presentan en un **formato de dos columnas**. La columna de la izquierda explica cada paso de un problema de forma cualitativa; la columna de la derecha lo implementa numéricamente (p. 222).

3. Los recuadros de **Herramientas** muestran a los estudiantes cómo afrontar los *principales tipos* de cálculos y enseñan a aplicar los conceptos a la resolución de problemas. Están diseñados como apoyos del aprendizaje y como resúmenes prácticos de las

Copyrighted material

técnicas clave para la resolución de problemas. A cada recuadro de herramientas le sigue inmediatamente un ejemplo relacionado (p. 62).

- Todos los capítulos incluyen ejercicios de **Autoevaluación,** dispuestos de a pares. La respuesta al primero de ellos está a continuación y la correspondiente al segundo, al final del libro. Estos ejercicios permiten a los estudiantes evaluar la comprensión del material tratado en la sección precedente o en un Ejemplo práctico (p. 62).

1.21 La función de onda para una partícula en una caja unidimensional está dada por la ecuación (9). (a) Confirme que la probabilidad de encontrar la partícula en la mitad izquierda de la caja es 1/2, independientemente del valor de *n*. (b) ¿La probabilidad de encontrar la partícula en el tercio izquierdo de la caja depende de *n*? Si es así, halle tal probabilidad. *Sugerencias:* La integral indefinida de $\operatorname{sen}^2 ax$ es $\frac{1}{2}x - (\frac{1}{4}a)\operatorname{sen}(2ax) + \text{constante}$.

- Los **enunciados** resumen las ideas clave al final de cada sección (p. 58).
- Los **ejercicios al final de cada capítulo** presentan preguntas en todos los niveles de dificultad, algunas de las cuales requieren que los estudiantes utilicen herramientas y gráficos multimedia. En esta edición se incluyeron al menos **10 nuevos problemas de dificultad elevada** en cada capítulo. Los problemas que requieren el uso de cálculo infinitesimal se marcaron con una C recuadrada (p. 48).

NUEVAS CARACTERÍSTICAS

En todo el libro se aprecian numerosas características nuevas; todo el texto se ha considerado en detalle y se ha revisado y reorganizado para mejorar la claridad. Además:

- **Nuevas ilustraciones.** Se volvieron a dibujar muchas ilustraciones y se proporcionan gráficos con grillas para mejorar su utilidad cuantitativa.
- Se volvieron a dibujar todas las **estructuras moleculares** consignadas en los márgenes con el empleo de programas informáticos para gráficos . Casi todas estas estructuras están disponibles en la página web.
- Como se describió antes, muchas Soluciones en los Ejemplos prácticos se encuentran ahora en un **formato de dos columnas** con explicaciones de cada paso.
- Los **Ejercicios de muestra** ilustran brevemente la clase de preguntas que se plantean en los exámenes.
- Se agregaron **nuevos problemas, más complicados,** al final de los capítulos, incluida una selección de **preguntas diseñadas para el empleo del cálculo infinitesimal** (que están señaladas).

NIVEL DE COMPLEJIDAD FLEXIBLE

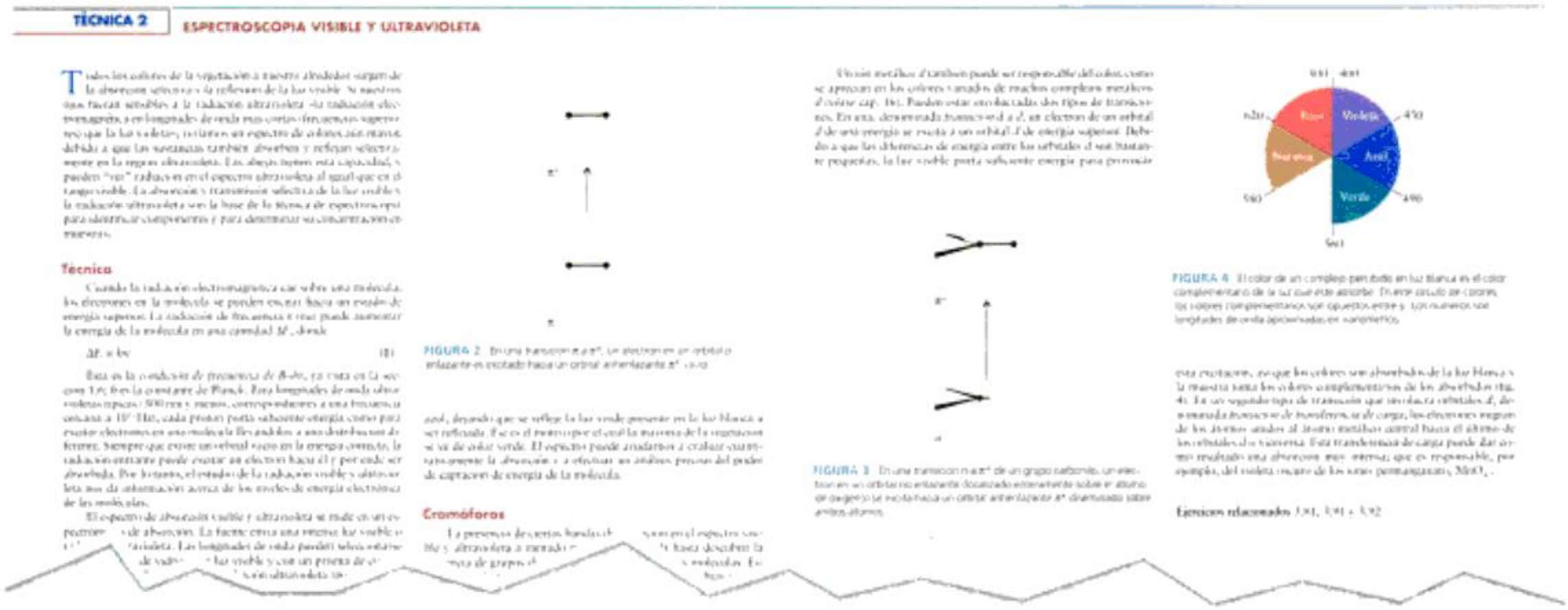
- La sección de **Fundamentos,** que precede al capítulo 1, está identificada por páginas con bordes verdes. Estas 13 secciones breves proporcionan un panorama moderno de los conceptos básicos de la química. Pueden utilizarse de dos formas: 1) presentan una revisión sucinta y útil del material básico al cual los estudiantes pueden remitirse para obtener ayuda adicional a medida que avanzan en el curso o 2) pueden utilizarse en clase como una introducción rápida del material antes de comenzar con el texto principal (p. F1).
- Las secciones **Cómo se hace** muestran la derivación de ecuaciones clave y alientan a los estudiantes a comprender el alcance de las matemáticas. Virtualmente todo el cálculo infinitesimal del texto está confinado a estas secciones, que pueden omitirse, y así usar el libro sin necesidad de abordarlo (p. 13).
- Los ejercicios de final de capítulo que utilizan cálculo infinitesimal se marcaron como tales (p. 48).

Copyrighted material

LOS CAMINOS DEL DESCUBRIMIENTO

Principios de Química está diseñado para guiar a los estudiantes en el camino a una carrera científica, médica o de ingeniería. El texto muestra a los estudiantes cómo pensar como científicos al proponer modelos basados en la comprensión, desarrollando esos modelos con las matemáticas y perfeccionándolos por comparación con los experimentos. Se emplea este enfoque para ayudar a los estudiantes a comprender conceptos clave y alentarlos a pensar cómo se los puede aplicar a la investigación moderna.

- Los recuadros **¿Cómo conocer...?** presentan a los estudiantes las técnicas y experimentos utilizados para determinar algunas de las propiedades fundamentales descritas en el texto. Estos recuadros destacan el importante papel de los experimentos en el proceso del descubrimiento científico (p. 149).
- Las secciones de **Técnicas** presentan a los estudiantes importantes métodos experimentales, integrando la clase, el laboratorio y el mundo (p. 124).


TÉCNICA 2 ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Todos los colores de la vegetación a nuestro alrededor surgen de la absorción selectiva y la reflexión de la luz visible. Se nuestros ojos hacen sensibles a la radiación ultravioleta (la radiación electromagnética con longitudes de onda más cortas, frecuencias superiores y energías mayores que la luz violeta), veríamos un espectro de colores aún más extraño debido a que las sustancias también absorben y reflejan selectivamente en la región ultravioleta. Las abejas tienen esta capacidad, y pueden "ver" radiación en el espectro ultravioleta al igual que en la región visible. La absorción y transmisión selectiva de la luz visible y la radiación ultravioleta son la base de la técnica de espectroscopia para identificar componentes y para determinar su concentración en mezclas.

Técnica

Cuando la radiación electromagnética incide sobre una molécula, los electrones en la molécula se pueden excitar hacia un estado de energía superior. La radiación de frecuencia ν (nu) puede aumentar la energía de la molécula en una cantidad ΔE, donde

$$\Delta E = h\nu \qquad (1)$$

Esta es la condición de frecuencia de Bohr, ya vista en la sección 1.6; h es la constante de Planck. Para longitudes de onda ultravioleta típicas (300 nm), fotones correspondientes a esta frecuencia contienen 10⁻¹⁸ J. Así, cada fotón posee suficiente energía como para excitar electrones en una molécula (los saltos a una distribución de ...). Siempre que exista un orbital vacío en la energía cercana, la radiación entrante puede excitar un electrón hacia él y por ende ser absorbida. Por lo tanto, el estudio de la radiación visible y ultravioleta nos da información acerca de los niveles de energía electrónica de las moléculas.

El espectro de absorción visible y ultravioleta se mide en un espectrómetro de absorción. La figura 4 muestra los colores de la luz visible y ultravioleta. Las longitudes de onda (λ) de la luz visible y ... de vacío ... la luz visible y cerca ...

FIGURA 2 En una transición π → π*, un electrón en un orbital enlazante π excitado hacia un orbital antienlazante π* (p. 1019)

...azul, después que se refleja la luz verde presente en la luz blanca ... ser reflejada. Es en el momento en el cual la mayoría de la vegetación se ve de color verde. El espectro puede analizarse y cotejarse con ... para determinar la absorción y ... un análisis preciso del grado de captación de energía de la molécula.

Cromóforos

La presencia de ciertos ... (luz visible y ultravioleta) ... en el espectro ... hace ... la molécula. Es ...

...ón de los colores ... de muchos complejos metálicos (Química general, cap. 16). Pueden estar involucradas dos tipos de transiciones. En una, denominada transición π → π*, un electrón de un orbital π de una energía se excita a un orbital π* de energía superior. Debido a que las diferencias de energía entre los orbitales π son bastante pequeñas, la luz visible posee solamente energía para provocar ...

FIGURA 3 En una transición π → π* de un grupo carbonilo, un electrón en un orbital no enlazante localizado exclusivamente sobre el átomo de oxígeno se excita hacia un orbital antienlazante π* deslocalizado sobre ambos átomos.

FIGURA 4 El color de un complejo percibido en luz blanca es el color complementario de la luz que este absorbe. En este círculo de colores, los colores complementarios son opuestos entre sí. Los números son longitudes de onda aproximadas en nanómetros.

...cita ..., ya que los colores son absorbidos de la luz blanca y la mezcla resta los colores complementarios de los absorbidos (fig. 4). En un segundo tipo de transición que involucra orbitales π, denominada transición de transferencia de carga, los electrones migran de los átomos unidos al átomo metálico central hacia el átomo de los orbitales π vacíos. Esta transferencia de carga puede dar como resultado una absorción muy intensa que es responsable, por ejemplo, del violeta oscuro de los iones permanganato, MnO_4^-.

Ejercicios relacionados 3.91, 3.91 + 3.92

- Los recuadros **Fronteras de la química** son ensayos que exploran los logros de la investigación química moderna y muestran a los estudiantes cuánta investigación queda aún por hacer. Cada recuadro Fronteras de la química pregunta a los estudiantes **¿Cómo puede contribuir?** y los desafía a realizar contribuciones en ese campo (p. 184).

QUÍMICA DE AVANZADA... PARA ESTUDIANTES DE INGENIERÍA

Los estudiantes de ingeniería encontrarán muchos temas relacionados con sus intereses.

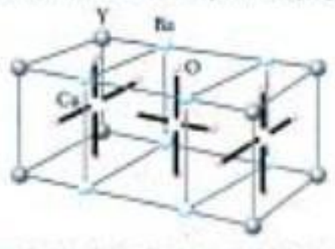
Importancia en relación con los materiales:
Elementos de los grupos principales (p. 44)
Metales de transición (p. 45)
La teoría de la banda de sólidos (p. 116)
Desviaciones de la idealidad (p. 150)
Licuefacción de los gases (p. 151)

Copyrighted material

Ecuaciones de estado de los gases reales (p. 152)
Propiedades de los sólidos (p. 183)
Aleaciones (p. 186)
Cristales líquidos (p. 187)
Destilación (p. 314)
Azeótropos (p. 316)
Aplicaciones de la electrólisis (p. 469)
Corrosión (p. 470)
Pilas en la práctica (p. 472)
Vidrios (p. 566)
Cerámicas (p. 567)
Materiales blandos: coloides, geles
y biomateriales (p. 598)
Fósforos y otros materiales luminiscentes (p. 600)
Acero (p. 640)
Aleaciones no ferrosas (p. 641)
Materiales magnéticos (p. 642)
Combustibles fósiles (p. 695)
Polímeros (p. 713)

RECUADRO 5.2 FRONTERAS DE LA QUÍMICA: SUPERCONDUCTORES A ALTA TEMPERATURA*

Tres de los problemas más grandes que enfrentarán los científicos e ingenieros en el futuro serán el de proveer medios de transporte eficientes energéticamente, mejorar la capacidad y la calidad de los sistemas de comunicación y reducir la pérdida de las escasas fuentes de energía durante la transmisión. Actualmente, menos del 40% de la energía generada en una planta de energía eléctrica llega realmente a nuestros hogares: la mayor parte se pierde durante la transmisión. Los científicos y los ingenieros creen que estos tres problemas pueden resolverse con el desarrollo de superconductores a alta temperatura apropiados.



Estructura de un "superconductor 123", un compuesto cerámico que tiene la fórmula variable $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Los números 1, 2 y 3 se refieren a los subíndices implícitos o especificados de los primeros tres elementos de la fórmula.

La superconductividad es la pérdida de toda resistencia eléctrica cuando una sustancia se enfría *por debajo* de cierta temperatura de transición característica (T_c). Se cree que se necesita la baja temperatura para reducir el efecto de la vibración de los átomos en su retículo cristalino. La superconductividad se observó por primera vez en 1911 en el mercurio, para el cual T_c = 4 K. Con los años, se identificaron muchos otros superconductores metálicos, algunos con temperaturas de transición de hasta 23 K. Sin embargo, los superconductores a baja temperatura necesitan enfriarse con helio líquido, el cual es muy costoso. Para poder utilizar sistemas superconductores a gran escala, se requerirían mayores temperaturas.

Los investigadores químicos descubrieron que podían modificar las propiedades de conducción de los sólidos impurificándolos, un proceso que se utiliza frecuentemente para controlar las propiedades de los semiconductores (véase la sección 3.14). En 1986, se observó una T_c récord de 35 K, sorpresivamente no para un metal, sino para un material cerámico, un óxido de lantano y cobre impurificado con bario. Luego a principios de 1987, se fijó una nueva T_c récord de 93 K para un óxido de itrio, bario y cobre y con una serie de compuestos relacionados. En 1988, dos nuevas series de óxidos de bismuto, estroncio, calcio y cobre, y talio, bario, calcio y cobre mostraron temperaturas de transición de 110 y 125 K, respectivamente. Actualmente (en 2003) la mayor temperatura de transición lograda es de 138 K. Esta temperatura puede alcanzarse enfriando los materiales con nitrógeno líquido, el cual tiene un costo de solamente el 0,2% del correspondiente al helio líquido.

Veinticinco kilogramos de este alambre superconductor experimental pueden transportar tanta corriente como 1 800 kg del cable voluminoso que se ve detrás.

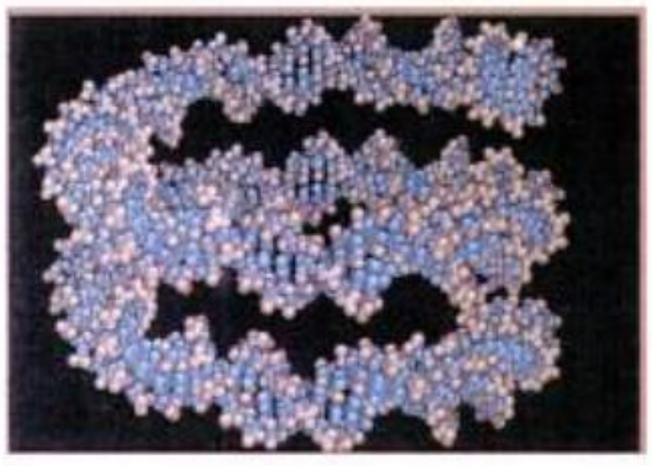
Fronteras de la química:
Superconductores a alta temperatura (p. 184)
Pilas de combustible (p. 474)
Nanotubos (p. 558)
Materiales autoensamblantes (p. 599)
Polímeros conductores (p. 720)

QUÍMICA DE AVANZADA... PARA ESTUDIANTES DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

Muchos de los estudiantes inscritos en cursos de química de primer año continúan en carreras en alguna de las ciencias biológicas. Ellos encontrarán una extensa cobertura de temas relacionados con sus campos de interés.

BIOLOGÍA

Importancia en biología:
Proteínas (p. 722)
Hidratos de carbono (p. 725)
Ácidos nucleicos (p. 727)
¿Qué tiene que ver esto con... la autoconservación química? (p. 68)
¿Qué tiene que ver esto con... soluciones amortiguadoras fisiológicas? (p. 414)
¿Qué tiene que ver esto con... la ingestión de metales *d*? (p. 621)



Copyrighted material

Fronteras de la química:
Fármacos por diseño y descubrimiento (p. 87)
Distribución de fármacos (p. 296)
Materiales autoensamblantes (p. 599)
Medicina nuclear (p. 658)

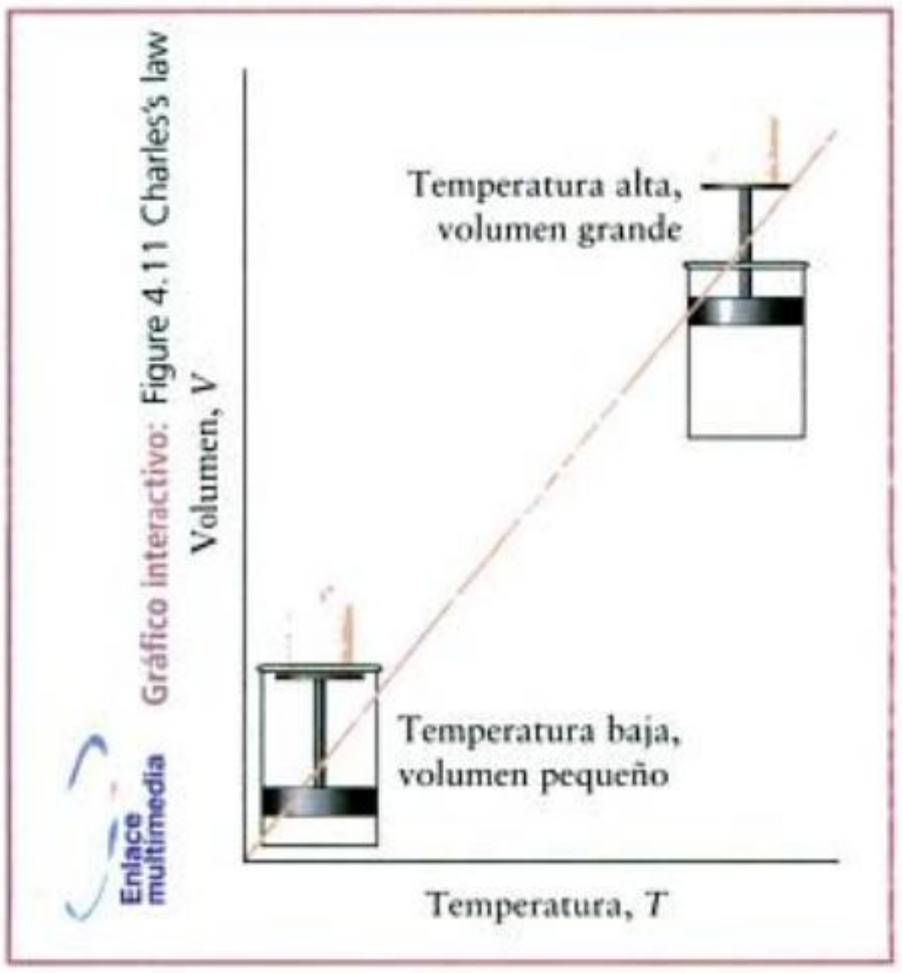
MEDIO AMBIENTE

Los estudiantes de ciencias del medio ambiente encontrarán muchos temas importantes de su interés.
Combustibles alternativos (p. 228)
Lluvia ácida y reserva de genes (p. 396)
La capa de ozono (p. 518)
El efecto invernadero (p. 560)
Combustibles fósiles (p. 695)

INTEGRACIÓN MULTIMEDIA

Las ilustraciones y los ejercicios seleccionados en el libro están acompañados por enlaces multimedia que remiten a los estudiantes a recursos de Internet. Estos enlaces integrados a la página web acompañante en inglés están diseñados para hacer el texto más dinámico e interactivo. *Principios de Química* contiene enlaces multimedia a...

- **Gráficos interactivos.** El texto contiene una selección de gráficos que pueden consultarse en forma interactiva en la página web. Los estudiantes pueden modificar los parámetros y ver las relaciones de causa y efecto (p. 132).



Copyrighted material

- **Animaciones.** El texto incluye algunas ilustraciones con animaciones moleculares. Los estudiantes pueden ver imágenes tridimensionales de interacciones moleculares y atómicas y aprender a visualizarlas como lo hacen los químicos especializados. Para enfocar la atención de los estudiantes, en esta edición se agregaron preguntas sobre cada animación (p. 41).

Enlace multimedia

Animación: Figure 1.48 Copper metal

¿Están los iones de Cu^+ en contacto unos con otros?

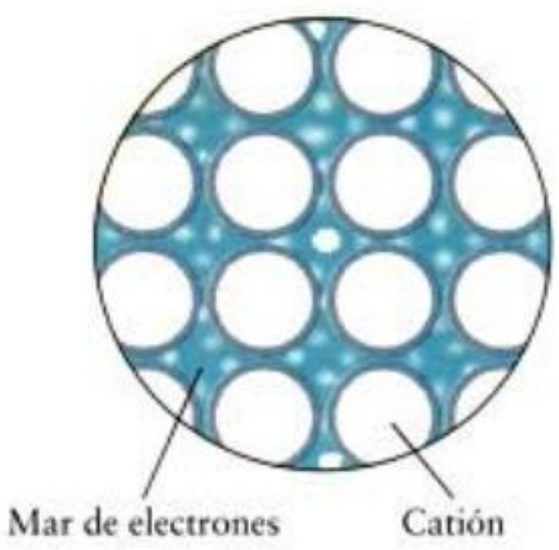
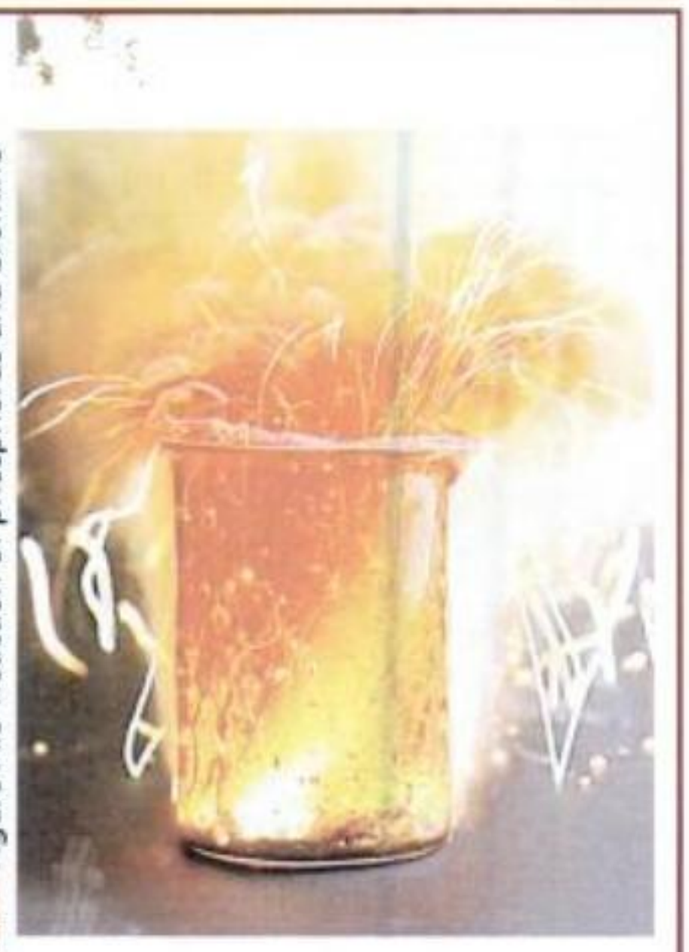


FIGURA 1.48 Un bloque de metal consiste en un conjunto de cationes (esferas) rodeados por un "mar" de electrones. La carga del mar de electrones contrarresta a las cargas de los cationes. Los electrones del mar son móviles y pueden desplazarse fácilmente en medio de los cationes y por lo tanto conducir una corriente eléctrica.

- **Vídeos.** En la página web se muestran vídeos de muchas de las reacciones descritas en el libro (p. F8).



Enlace multimedia

Vídeo: Figure A.3 Reaction of phosphorus and bromine

FIGURA A.3 Cuando el bromo se vierte sobre fósforo rojo ocurre una transformación química en la cual se libera gran cantidad de energía en forma de luz y calor.

- **Herramientas.** Las herramientas incluidas en la página web permiten estudiar cálculos químicos, gráficos y propiedades periódicas desde diferentes puntos de vista (p. F20).

- **Ejercicios.** Los ejercicios seleccionados dirigen a los estudiantes al empleo de herramientas multimedia para resolver problemas (p. 155).

Leyes de los gases

Enlace multimedia

4.9 (a) Utilizando los gráficos interactivos de la página web de este libro, prepare e imprima una única representación gráfica de la presión en función de la temperatura para 1,00 mol de gas, indicando las curvas para volúmenes de entre 0,01 L y 0,05 L en incrementos de 0,01 L para $T = 0$ a 400 K. (b) ¿Cuál es la expresión para la pendiente de cada una de esas líneas? (c) ¿Cuál es la ordenada en el origen de cada una? Dé sus respuestas con dos cifras decimales.

Copyrighted material

MATERIAL COMPLEMENTARIO PARA *PRINCIPIOS DE QUÍMICA*

En **www.whfreeman.com/chemicalprinciples3e** puede consultarse la página web (en inglés) de *Principios de Química.*

El apoyo multimedia basado en Internet para *Principios de Química* ofrece a los estudiantes una gama de herramientas para la resolución de problemas y la exploración química, que incluye:

- Una calculadora adaptada para resolver cálculos de equilibrio
- Graficadores de curvas bidimensionales y tridimensionales
- Gráficos interactivos, que permiten a los usuarios controlar los parámetros
- Un banco de datos de moléculas que contiene casi todas las estructuras de este libro
- Una tabla periódica de los elementos interactiva
- Animaciones que permiten a los estudiantes visualizar eventos químicos a nivel molecular

Los enlaces multimedia proveen al estudiante amplio acceso a información y aplicaciones actualizadas.

AGRADECIMIENTOS

Estamos agradecidos a los muchos instructores y colegas que han contribuido con su profesionalismo a esta edición. Nos gustaría sobre todo agradecer a quienes cuidadosamente evaluaron la segunda edición y a quienes hicieron comentarios sobre los borradores de esta edición.

Matthew Asplund, *Brigham Young University*

Alan L. Balch, *University of California, Davis*

Patricia D. Christie, *Massachusetts Institute of Technology*

Walter K. Dean, *Lawrence Technological University*

Ronald Drucker, *City College of San Fransisco*

Kevin L. Evans, *Glenville State College*

Regina F. Frey, *Washington University*

David Harris, *University of California, Santa Barbara*

Sheryl Hemkin, *Kenyon College*

Timothy Hughbanks, *Texas A & M University*

Robert C. Kerber, *State University of New York, Stony Brook*

Lynn Vogel Koplitz, *Loyola University*

Brian B. Laird, *University of Kansas*

Charles W. McLaughlin, *University of Nebraska*

Patricia O'Hara, *Amherst College*

Wallace Pringle, *Wesleyan University*

Philip J. Reid, *University of Washington*

George C. Schatz, *Northwestern University*

Paula Jean Schlax, *Bates College*

Robert Sharp, *University of Michigan, Ann Arbor*

Peter Sheridan, *Colgate University*

Jay Shore, *South Dakota State University*

Nanette A. Stevens, *Wake Forest University*

Copyrighted material

Larry Thompson, *University of Minnesota, Duluth*
Lindell Ward, *Franklin College*
Thomas R. Webb, *Auburn University*
Peter M. Weber, *Brown University*
David D. Weis, *Skidmore College*
Gang Wu, *Queen's University*
Marc Zimmer, *Connecticut College*

Las contribuciones de los revisores de la primera y segunda edición continúan incluidas en el texto; por lo tanto también deseamos renovar nuestro agradecimiento a:

Thomas Albrecht-Schmidt, *Auburn University*
Matthew P. Augustine, *University of California, Davis*
David Baker, *Delta College*
Mario Baur, *University of California, Los Angeles*
Robert K. Bohn, *University of Connecticut*
Paul Braterman, *University of North Texas*
William R. Brennan, *University of Pennsylvania*
Ken Brooks, *New Mexico State University*
Julia R. Burdge, *University of Akron*
Paul Charlesworth, *Michigan Technological University*
William Cleaver, *University of Vermont*
David Dalton, *Temple University*
J. M. D'Auria, *Simon Fraser University*
James E. Davis, *Harvard University*
Jimmie Doll, *Brown University*
Ronald Drucker, *City College of San Francisco*
Jetty Duffy-Matzner, *State University of New York, Cortland*
Robert Eierman, *University of Wisconsin*
Donald D. Fitts, *University of Pennsylvania*
Lawrence Fong, *City College of San Fransisco*
Regina F. Frey, *Washington University*
Dennis Gallo, *Augustana College*
David Harris, *University of California, Santa Barbara*
Michel Henchman, *Brandeis University*
Geoffrey Herring, *University of British Columbia*
Paul Hunter, *Michigan State University*
Robert Kolodny, *Armstrong Atlantic State University*
Petra van Koppen, *University of California, Santa Barbara*
Mariusz Kozik, *Canisius College*
Julie Ellefson Kuehn, *William Rainey Harper College*
Alison McCurdy, *Harvey Mudd College*
Noel Owen, *Brigham Young University*
Donald Parkhurst, *The Walker School*
Montgomery Pettitt, *University of Houston*
Philip J. Reid, *University of Washington*
Barbara Sawrey, *University of California, San Diego*
George Schatz, *Northwestern University*
Carl Seliskar, *University of Cincinnati*
Herb Silber, San Jose State University
Lee G. Sobotka, *Washington University*
Michael Sommer, *Harvard University*
Tim Su, *City College of San Francisco*
Larry Thompson, *University of Minnesota*
Dino Tinti, *University of California, Davis*
Sidney Toby, *Rutgers University*
Ken Whitmire, *Rice University*
James Whitten, *University of Massachusetts, Lowell*
Martin Zysmilich, *Massachusetts Institute of Technology*

Copyrighted material

Algunos colaboradores contribuyeron de manera sustancial. Quisiéramos agradecer particularmente a David Harris, University of California de Santa Barbara, y a Tim Hughbanks, Texas A&M University, por la lectura y la exhaustiva revisión de las secciones finales del texto. También nos gustaría agradecer a Nathan Barrows, University of Northern Colorado, por revisar minuciosamente la exactitud de las autoevaluaciones. Los autores del material complementario, particularmente John Krenos, Joseph Potenza, Lynn Koplitz y Thomas Spence, nos han ofrecido consejos sabios y muy útiles. Regina Frey, Washington University, que escribió muchos de los nuevos ejercicios, y Matt Miller, South Dakota State University, que escribió las versiones finales de las soluciones de esos ejercicios, han enriquecido enormemente este libro. Gracias a Patricia Christie, MIT, y a Franklin Ow y Tim Bays, UCLA, por la revisión precisa de las soluciones. Estamos muy agradecidos a los usuarios que con una mirada aguda de la segunda edición llamaron nuestra atención sobre errores en el texto: Jeff Pike y Rob Root de West Point, Jay Shore, South Dakota State University, Stephen Koch, State University of New York, Stony Brook y Rob Rossi, Carleton College. Nuestros estudiantes han sido nuestros principales críticos; nos ayudaron a ver el mundo de la química a través de sus ojos e hicieron importantes sugerencias.

Estamos agradecidos a los miembros del equipo administrativo de W. H. Freeman and Company, quienes entendieron nuestra visión y nos ayudaron a hacerla realidad. El entusiasmo y la capacidad con la cual aplicaron su gran talento a este proyecto merecen nuestra profunda gratitud. En particular, nos gustaría reconocer a Jessica Fiorillo, editora de química, quien mantuvo la confianza; Eileen McGinnis, nuestra perspicaz editora de desarrollo, que nos ayudó a realizar mejoras en esta edición; Georgia Lee Hadler, editora senior de proyecto, que realizó un trabajo artesanal a partir de pilas de papel; Meg Kuhta, que encontró fotografías nuevas; Mark Santee, que supervisó el desarrollo de la página web de la segunda edición y lanzó al mercado la tercera edición, y Victoria Anderson, Shawn Churchman y Amanda McCorquodale, que dirigieron el desarrollo y la producción de la impresión y los complementos multimedia. Esta lista no estaría completa sin la mención de Roy Tasker, University of Western Sydney, quien contribuyó sustancialmente a la página web de este libro, diseñó las animaciones relacionadas y seleccionó los íconos para la animación de los enlaces multimedia.

Copyrighted material

FUNDAMENTOS

¡Bienvenido a la química! Está a punto de embarcarse en un viaje extraordinario que lo llevará hasta el centro de la ciencia. Si dirige la mirada en una dirección, hacia el lado de la física, verá cómo los principios de la química se fundamentan en el comportamiento de los átomos y las moléculas. Si mira en otra dirección, hacia la biología, comprenderá cómo los químicos contribuyen al conocimiento de la más maravillosa propiedad de la materia, la vida. Usted será capaz de observar un objeto cotidiano, imaginar su composición en términos de átomos y entender cómo dicha composición determina sus propiedades.

INTRODUCCIÓN Y ORIENTACIÓN

La **química** es la ciencia de la materia y de los cambios que ésta puede experimentar. El mundo de la química abarca por consiguiente todo lo material a nuestro alrededor: las piedras sobre las que nos paramos, la comida que comemos, la carne de la que estamos hechos y el silicio con el que fabricamos los ordenadores. No existe nada material fuera del alcance de la química, ya sea vivo o muerto, vegetal o mineral, sobre la Tierra o en una estrella distante.

La química y la sociedad

Solo tenemos que mirar a nuestro alrededor para apreciar el impacto de la química sobre la tecnología y la sociedad. Durante los primeros tiempos de la civilización, cuando la Edad de Piedra dio lugar a la Edad de Bronce y luego a la Edad de Hierro, las personas no advertían que estaban haciendo química cuando transformaban el material que encontraban en forma de piedras –hoy denominadas *minerales*– en metales (fig. 1). La posesión de los metales les dio un nuevo poder sobre el medio ambiente y la naturaleza traicionera se volvió menos brutal. Los elementos decorativos de la civilización surgidos del arte de la transformación de los materiales se multiplicaron: el vidrio, las joyas, las monedas, la cerámica e inevitablemente las armas se volvieron más variadas y efectivas. El arte, la agricultura y el armamento se tornaron más elaborados. Nada de esto hubiera sucedido sin la química.

FIGURA 1 El cobre se extrae fácilmente de sus menas y fue uno de los primeros metales trabajados. La Edad de Bronce empezó a partir del descubrimiento de que el agregado de estaño al cobre lo volvía más duro y fuerte. Estas cuatro espadas de bronce datan de 1250-850 a.C., la Edad de Bronce tardía, y pertenecen a una colección del Naturhistorisches Museum, Viena, Austria. De abajo hacia arriba se muestran una espada corta, una espada de tipo antena, una espada con forma de lengüeta y una espada de tipo Liptau.

Copyrighted material

FIGURA 2 El clima frío desencadena procesos químicos que reducen la cantidad del pigmento verde clorofila en las hojas, lo que permite la aparición de los colores de otros pigmentos.

El desarrollo del acero aceleró el profundo impacto de la química sobre la sociedad. La obtención de aceros de mejor calidad condujo a la Revolución Industrial, en la que la fuerza muscular cedió su lugar al vapor y se produjo el surgimiento de empresas gigantes. Con el transporte perfeccionado y la creciente producción industrial se desarrolló un comercio más extensivo y el mundo se tornó simultáneamente un lugar más pequeño pero más activo. Nada de esto hubiera sucedido sin la química.

Junto con el siglo XX, y actualmente con el siglo XXI, sobrevino un enorme progreso en el desarrollo de la industria química. La química transformó la agricultura. Los fertilizantes sintéticos proporcionaron los medios para alimentar a la enorme y creciente población del mundo. La química transformó la comunicación y el transporte. Luego, en forma vigorosa y sostenida, que se mantiene en el siglo actual, la química proporcionó materiales avanzados, como los polímeros para los tejidos, el silicio de alta pureza para los ordenadores y el vidrio para las fibras ópticas; la química desarrolló combustibles más eficientes y renovables. Proporcionó las aleaciones ligeras y resistentes necesarias para las aeronaves modernas y los viajes espaciales. La química transformó la medicina, prolongó sustancialmente la expectativa de vida y proveyó los fundamentos de la ingeniería genética. La profunda comprensión de la vida que se está adquiriendo a través de la biología molecular es actualmente una de las áreas más vibrantes de la ciencia. Ninguno de estos progresos podría haberse logrado sin la química.

Sin embargo, el precio de todos estos beneficios ha sido elevado. Por ejemplo, el rápido crecimiento de la industria y de la agricultura ha desgastado la Tierra y dañado nuestro patrimonio. Actualmente hay preocupación generalizada respecto de la preservación de nuestro extraordinario planeta. De usted y de sus contemporáneos dependerá que la utilización de la química –en la profesión que elijan– sea para construir sobre lo que ya se ha logrado. Quizá usted contribuya a iniciar una nueva fase de la civilización basada en nuevos materiales, tal como los semiconductores transformaron la sociedad en el siglo XX. Tal vez ayude a reducir la intensidad del impacto del progreso sobre el medio ambiente. Para lograrlo, necesitará la química.

La química: una ciencia en tres niveles

La química opera en tres niveles. En el primer nivel, trata de la materia y de sus transformaciones. En este nivel pueden verse realmente las transformaciones, como cuando se quema un combustible, una hoja cambia de color en el otoño (fig. 2) o el magnesio arde con gran resplandor en el aire (fig. 3). Este nivel es el **nivel macroscópico,** que se ocupa de las propiedades de los objetos grandes y visibles. Sin embargo, existe un mundo inferior de transformaciones, un mundo que no puede verse directamente. En este **nivel microscópico,** más profundo, la química interpreta dichos fenómenos en términos de reordenamientos de átomos (fig. 4). El tercer nivel es el **nivel simbólico,** la expresión de los fenómenos químicos a través de símbolos químicos y ecuaciones matemáticas. Este nivel mantiene unidos a los otros dos niveles. Un químico piensa a nivel microscópico, realiza experimentos a nivel macroscópico y representa ambos simbólicamente. Estos tres aspectos de la química pueden esquematizarse como un triángulo, con los vértices designados como macroscópico, microscópico y simbólico (fig. 5). A medida que lea este libro, usted notará que a veces los temas y las explicaciones se acercan más a un vértice del triángulo, otras veces a otro. La capacidad de moverse fácilmente dentro del triángulo es una habilidad que usted desarrollará a medida que progrese su comprensión de la química.

Para entender química es importante tener un sentido de escala. Los átomos son extraordinariamente pequeños y existen cantidades enormes de ellos incluso en objetos minúsculos. El diámetro de un átomo de carbono es tan solo alrededor de la 150 trillonésima parte de un metro, y se deberían ubicar 10 millones de átomos uno al lado del otro para abarcar la longitud de este guión: –. Incluso una pequeña taza de café contiene más moléculas de agua que las estrellas del universo visible. Para representarse los átomos, usted puede imaginarse a sí mismo reducido hasta el punto en que un átomo se parezca a una esfera de unos pocos centímetros de diámetro, aproximadamente el tamaño de una pelota de tenis. Imagínese ahora a usted mismo en escala atómica flotando en un vaso de agua: usted sería sostenido por un inmenso mar de moléculas de agua del tamaño de una pelota de tenis zarandeándolo con su movimiento constante y caótico. Es fundamental desarrollar la destreza para apreciar las enormes cantidades de átomos que forman incluso la muestra más pequeña e imaginar el comportamiento de los átomos individuales.

Video: Figure 3 Reaction of magnesium and oxygen

Enlace multimedia

FIGURA 3 Cuando el magnesio se quema en el aire emite gran cantidad de luz y calor. El producto pulverulento gris blanquecino se asemeja al humo.

Copyrighted material

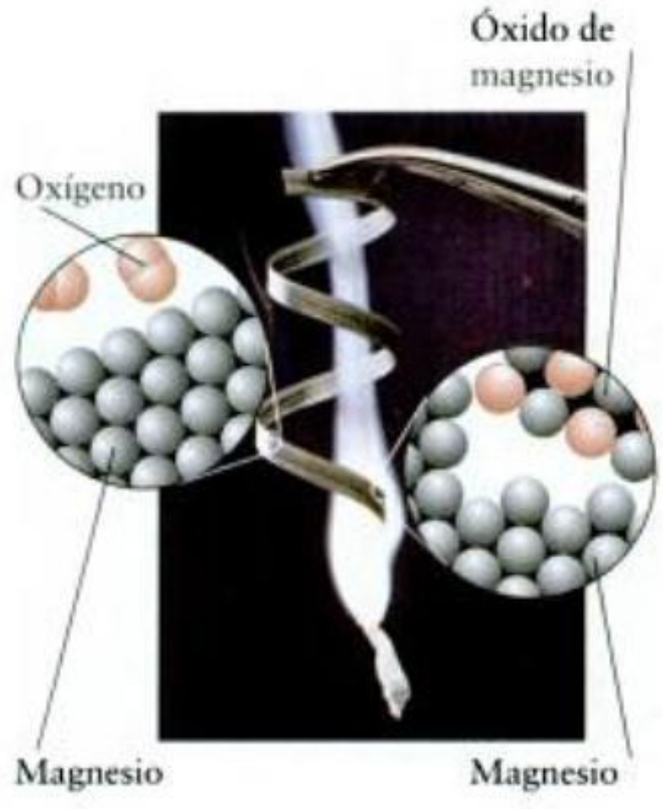


FIGURA 4 Cuando ocurre una reacción química, los átomos intercambian compañeros. Al igual que en la figura 3, los átomos de magnesio y oxígeno forman óxido de magnesio. Como resultado, dos formas de materia (inserto izquierdo) se transforman en otra forma de materia (inserto derecho). Los átomos no se crean ni se destruyen en las reacciones químicas.

Cómo se hace la ciencia

Los científicos desarrollan ideas de una manera mal definida pero efectiva denominada **método científico**, que adopta muchas formas. No existe una regla de procedimiento estricta que conduzca desde una buena idea hasta un premio Nobel o incluso a un descubrimiento publicable. Algunos científicos son meticulosamente cuidadosos, otros son sumamente creativos. Los mejores científicos son probablemente tanto cuidadosos como creativos. A pesar de que es posible emplear varios métodos científicos, el esquema típico consta de una serie de pasos (fig. 6). El primer paso es usualmente la recolección de **datos** mediante la realización de observaciones y mediciones. Estas mediciones son hechas generalmente sobre pequeñas **muestras** de materia, fragmentos representativos del material que se desea estudiar.

Los científicos están siempre en la búsqueda de regularidades. Cuando se observa un patrón en los datos, éste puede ser enunciado como una **ley** científica, un resumen sucinto de una amplia gama de observaciones. Por ejemplo, una de las primeras leyes de la química es la "ley de la composición constante", que afirma que *un compuesto tiene la misma composición independientemente de la fuente de la muestra*. De este modo, una muestra de agua tiene el doble de átomos de hidrógeno que de oxígeno, independientemente de dónde se tome la muestra.

No todas las observaciones se resumen en leyes. Hay muchas propiedades de la materia (tales como la superconductividad, la capacidad de unos pocos sólidos enfriados de conducir la electricidad sin resistencia alguna) que están actualmente a la vanguardia de la investigación pero que no son descritas por grandes "leyes" que abarcan cientos de compuestos diferentes. Un importante interrogante actual, que quizá pueda ser resuelto en el futuro ya sea por el hallazgo de la ley apropiada o por un minucioso cálculo individual, es qué determina la forma de las moléculas de las grandes proteínas. La formulación de una ley es solo una forma, no la única, de resumir los datos.

Una vez detectados los patrones, los científicos plantean **hipótesis**, posibles explicaciones de las leyes –o de las observaciones– en términos de conceptos más fundamentales. La

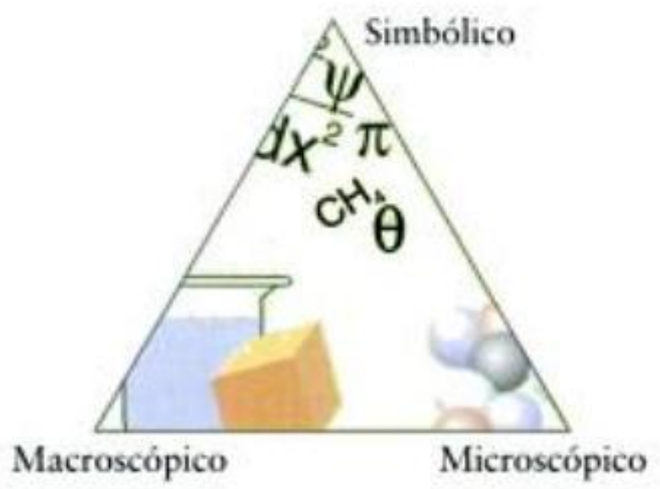


FIGURA 5 El triángulo ilustra los tres modos de investigación científica empleados en química: el macroscópico, el microscópico y el simbólico. A veces se trabaja más en un vértice que en los otros, pero es importante poder moverse de un enfoque a otro dentro del triángulo.

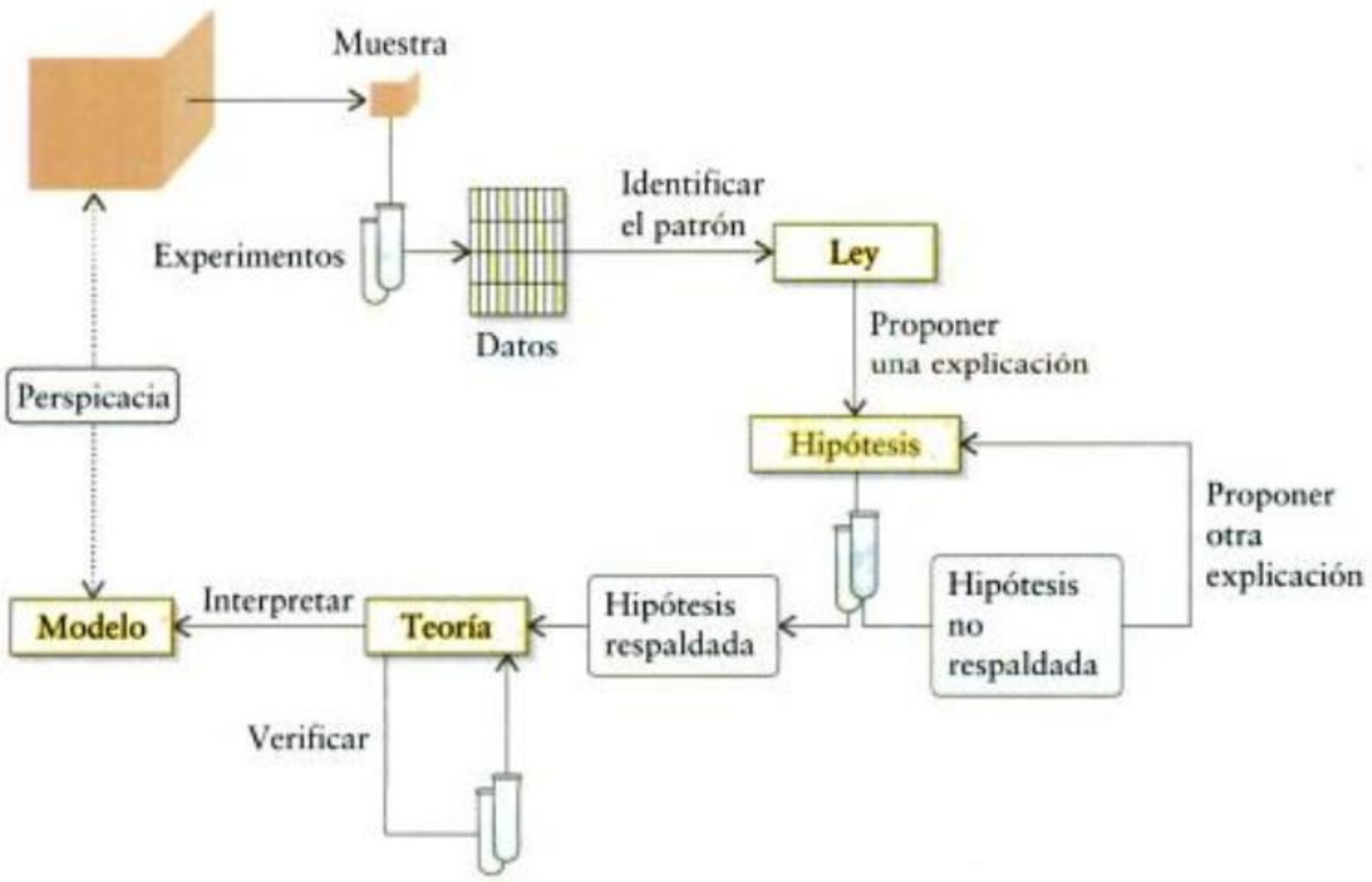


FIGURA 6 Resumen de las principales actividades que constituyen una versión ordinaria del método científico. En cada etapa, la actividad crucial es un experimento y su comparación con las ideas propuestas.

Copyrighted material

observación demanda prestar cuidadosa atención a los detalles, pero la formulación de una hipótesis requiere perspicacia, imaginación y creatividad. En 1807, John Dalton interpretó resultados experimentales para proponer la hipótesis de que la materia está compuesta de átomos. A pesar de que Dalton no podía ver los átomos individuales, fue capaz de imaginarlos y formular su *hipótesis atómica*. La hipótesis de Dalton fue una comprensión monumental que ayudó a los demás a entender el mundo de una nueva manera. El proceso del descubrimiento científico nunca se detiene. Con suerte y aplicación, usted puede adquirir esa clase de entendimiento a medida que lea este libro, y algún día podrá plantear sus propias hipótesis extraordinarias.

Los postulados de la hipótesis atómica de Dalton se describen en la sección B.

Después de plantear una hipótesis, los científicos diseñan más **experimentos** –pruebas cuidadosamente controladas– para verificarla. Los experimentos requieren frecuentemente inventiva y a veces buena suerte. Si los resultados de experimentos repetidos –frecuentemente en otros laboratorios y a veces por colegas escépticos– respaldan la hipótesis, los científicos pueden pasar a formular una **teoría**, la explicación formal de una ley. Con frecuencia, y en particular en las ciencias físicas, de las cuales la química es una parte, la teoría se expresa matemáticamente. Un procedimiento enormemente poderoso en la ciencia es la conversión de un concepto **cualitativo**, un concepto expresado en palabras o imágenes, en una forma **cuantitativa**, el mismo concepto expresado en términos matemáticos. Luego de que un concepto se formuló cuantitativamente, puede ser sometido a una confirmación experimental rigurosa y utilizado para realizar predicciones numéricas. Usted adquirirá suficiente práctica en el aspecto cuantitativo de la química a medida que se adentre en este libro.

Los científicos interpretan comúnmente una teoría en términos de un **modelo**, una versión simplificada del objeto de estudio. Al igual que las hipótesis, las teorías y los modelos deben ser sometidos a la experimentación y modificados si los resultados experimentales no los corroboran. Por ejemplo, el modelo actual del átomo ha pasado por muchas formulaciones y revisiones progresivas, desde la visión de Dalton del átomo como una esfera sólida indivisible hasta el modelo elaborado actual, que se describe en el capítulo 1. Uno de los principales objetivos de este libro es mostrarle a usted cómo construir modelos, convertirlos en una forma comprobable y luego perfeccionarlos a la luz de la evidencia adicional.

Las ramas de la química

La química es más que tubos de ensayo y vasos de precipitados. Las nuevas tecnologías transformaron a la química drásticamente en los últimos 50 años y aparecieron nuevas áreas de investigación (fig. 7). Tradicionalmente, el campo de la química se organiza en tres ramas principales:

química orgánica, el estudio de los compuestos del carbono;

química inorgánica, el estudio de todos los demás elementos y sus compuestos; y

química física, el estudio de los principios de la química.

Se desarrollaron nuevas áreas de estudio a medida que se obtuvo información en áreas especializadas o como resultado del uso de técnicas particulares. Resulta propio de una ciencia en desarrollo vigoroso que las distinciones entre sus ramas no estén bien definidas, pero a pesar de todo aún se habla de

bioquímica, el estudio de los compuestos químicos, reacciones y otros procesos en los sistemas vivos;

química analítica, el estudio de las técnicas para la identificación de las sustancias y la medición de sus cantidades;

química teórica, el estudio de la estructura molecular y de las propiedades en términos de modelos matemáticos;

ingeniería química, el estudio y diseño de los procesos químicos industriales, incluyendo la fabricación de plantas manufactureras y su operación;

FIGURA 7 En la actualidad, la investigación científica requiere frecuentemente equipamiento complejo y ordenadores. Este químico está utilizando un espectrómetro electrónico Auger para examinar la superficie de un cristal. Los datos que obtenga le permitirán determinar qué elementos están presentes en dicha superficie.

Copyrighted material

química medicinal, la aplicación de los principios químicos al desarrollo farmacéutico; y

química biológica, la aplicación de los principios químicos a las estructuras y procesos biológicos.

Varias ramas del conocimiento surgidas de la química adoptaron nombres que se originan en ella. Éstas incluyen

biología molecular, el estudio de las bases químicas y físicas de la función y diversidad biológicas, especialmente en relación con los genes y proteínas; y

ciencia de los materiales, el estudio de la estructura química y de la composición de los materiales.

De hecho, todas las ciencias, la medicina y muchos campos de la actividad comercial utilizan la química. Usted puede estar seguro de que cualquier profesión que elija en un campo científico o técnico utilizará los conceptos que se discuten en este libro. La química es verdaderamente central para la ciencia.

Dominando a la química

Las próximas secciones resumen la información básica que usted necesita para empezar su curso de química. Quizás tenga usted buen conocimiento de base de la química y de algunos de sus conceptos esenciales. Estas páginas introductorias con margen verde le proporcionarán un resumen centrado en los principios fundamentales de la química. Usted puede usarlas para refrescar su memoria de los conceptos o para ver cómo se formulan los principios en una manera sistemática. Su profesor le aconsejará cómo utilizar estas secciones para prepararse para los capítulos del libro propiamente dicho.

Si ha estudiado poca química anteriormente, estas páginas también son para usted. Ellas contienen un resumen breve pero sistemático de los conceptos básicos y de los cálculos de la química representativos del conocimiento que usted necesita para los capítulos del libro. Usted puede regresar a ellas siempre que considere que necesita más conocimiento de base o que debe mejorar sus habilidades.

En cualquier caso, usted necesitará estar familiarizado con los estándares internacionales que han sido desarrollados para fomentar la comunicación entre científicos. Las mediciones de todo el mundo se informan en unidades del *Système International* (unidades del SI), que se describen en el apéndice 1B.

¿Qué puede esperar usted encontrar en las páginas siguientes? Queremos que disfrute de su estudio y, al final de su curso, pretendemos que tenga un entendimiento agudizado de la materia. Usted verá cómo se diseñan, se prueban y se perfeccionan los modelos. Verá cómo las ideas cualitativas se transforman en teorías comprobables. Usted llegará a tener la comprensión de la materia que le permitirá entender cómo el mundo de las observaciones procede del mundo inferior de los átomos.

A MATERIA Y ENERGÍA

A.1 Propiedades físicas
A.2 Energía
A.3 Fuerza

Cada vez que tocamos, derramamos o pesamos algo, estamos trabajando con materia. La química en su conjunto se ocupa de las propiedades de la materia y particularmente de la conversión de una forma de materia en otra. Pero ¿qué es la materia? En rigor, resulta bastante difícil definir la materia en forma precisa sin utilizar ideas avanzadas de la física de partículas elementales, pero una definición directa utilizable es que la **materia** es cualquier cosa que tenga masa y ocupe espacio. De esta manera, el oro, el agua y la carne de la que estamos hechos son formas de materia; la radiación electromagnética (que incluye a la luz) y la justicia no lo son.

Una característica de la ciencia es que otorga significados precisos a las palabras comunes de nuestro lenguaje cotidiano. En el lenguaje de todos los días, una "sustancia" es solo otro nombre para la materia. Sin embargo, en química, una **sustancia** es una *forma de materia simple y pura*. De esta manera, el oro y el agua son sustancias distintas. Nuestra carne es una mezcla de muchas sustancias diferentes y, en el sentido técnico usado en química, no es una "sustancia". El aire es materia; pero, al ser una mezcla de varios gases, no es una sustancia simple.

Copyrighted material

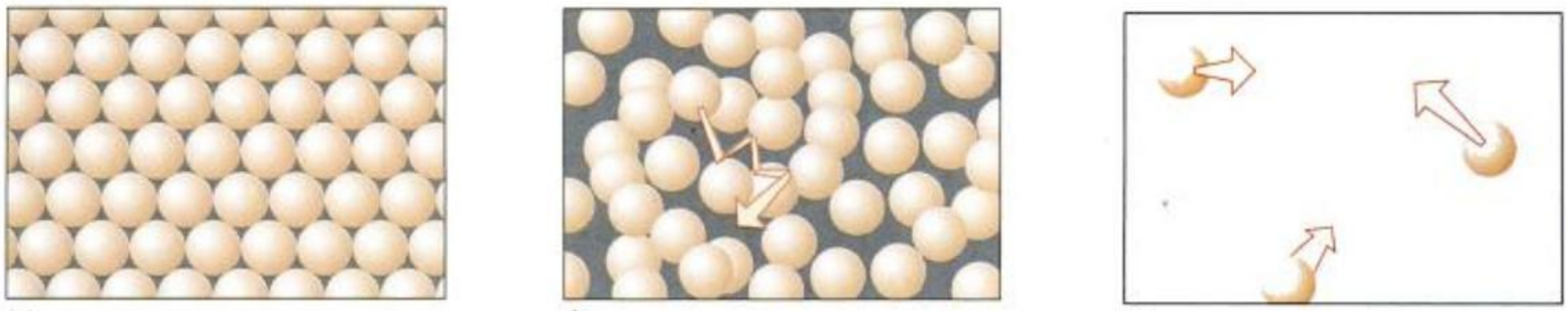

(a) (b) (c)

FIGURA A.1 Representación molecular de los tres estados de la materia. En cada caso, las esferas representan partículas que pueden ser átomos, moléculas o iones. (a) En un sólido, las partículas están estrechamente empaquetadas unas con otras pero continúan oscilando. (b) En un líquido, las partículas poseen energía suficiente para cambiar su posición relativa. (c) En un gas, las partículas se mueven prácticamente sin restricciones y se encuentran en un movimiento aleatorio incesante.

Las sustancias, y la materia en general, se presentan en diferentes formas denominadas **estados de la materia.** Los tres estados más comunes de la materia son el sólido, el líquido y el gaseoso:

Un **sólido** es una forma rígida de la materia.

Un **líquido** es una forma fluida de la materia que tiene una superficie bien definida; éste adopta la forma de la parte del recipiente que ocupa.

Un **gas** es una forma fluida de la materia que llena cualquier recipiente que lo contenga.

El término **vapor** designa a la forma gaseosa de una sustancia que es normalmente un sólido o un líquido. De esta manera, se habla del hielo (la forma sólida del agua), del agua líquida y del vapor de agua (vapor). La figura A.1 muestra cómo los estados de la materia pueden ser distinguidos por la disposición y los movimientos de sus átomos y moléculas. En un sólido, como el hielo o el cobre, los átomos están estrechamente empaquetados entre sí y el sólido es rígido porque los átomos no pueden cambiar su posición relativa. Sin embargo, los átomos en un sólido no son inmóviles: ellos oscilan alrededor de sus localizaciones promedio y la oscilación se torna más vigorosa a medida que aumenta la temperatura. Los átomos (y las moléculas) de un líquido están empaquetadas unas con otras casi tan cerca de como lo están en un sólido, pero ellos tienen energía suficiente para moverse entre sí. Como resultado, un líquido, como el agua o el cobre fundido, fluye en respuesta a una fuerza, como la gravedad. En un gas, como el aire (que está compuesto mayoritariamente de nitrógeno y oxígeno) y el vapor de agua, las moléculas han alcanzado casi la completa independencia unas de otras: ellas se desplazan por el espacio a una velocidad cercana a la del sonido, estrellándose cuando se encuentran y volando inmediatamente en otra dirección.

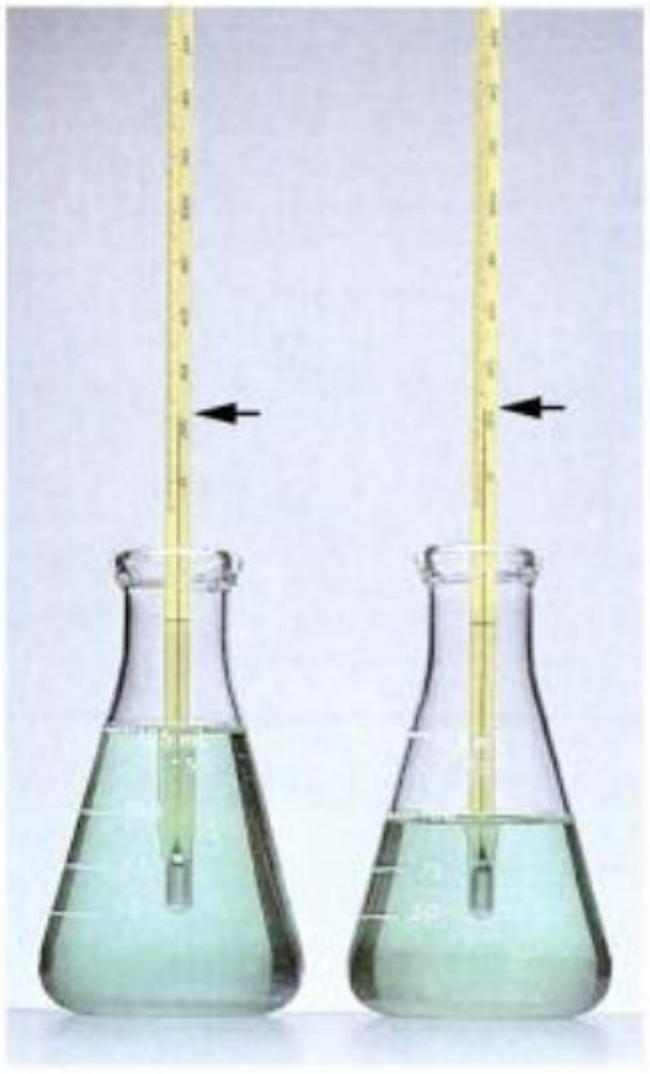


FIGURA A.2 La masa es una propiedad extensiva, pero la temperatura es intensiva. Estas dos muestras de una solución de sulfato de hierro(II) fueron obtenidas de una misma fuente bien homogeneizada: tienen diferentes masas pero la misma temperatura.

A.1 Propiedades físicas

La química se ocupa de las "propiedades" de la materia, sus características distintivas. Las **propiedades físicas** de una sustancia son las características que se pueden observar o medir sin cambiar la identidad de la sustancia. Por ejemplo, una propiedad física de una muestra de agua es su masa; otra es su temperatura. Las propiedades físicas incluyen características tales como el punto de fusión (la temperatura a la cual el sólido se vuelve líquido), la dureza, el color, el estado de la materia (sólido, líquido o gaseoso) y la densidad. Las **propiedades químicas** se refieren a la capacidad de una sustancia de transformarse en otra. Por ejemplo, una propiedad química del gas hidrógeno es que reacciona con oxígeno (se quema en presencia de éste) para producir agua; una propiedad química del metal cinc es que éste reacciona con los ácidos para producir el gas hidrógeno.

Las propiedades también se clasifican de acuerdo con su dependencia de la masa de la muestra. Las **propiedades intensivas** son propiedades independientes de la masa de la muestra. Por ejemplo, la temperatura es una propiedad intensiva, ya que se podría tomar una muestra de cualquier tamaño de un baño de agua uniforme y medir la misma temperatura (fig. A.2). Las **propiedades extensivas** son propiedades que depende de la masa ("extensión") de la muestra. El volumen es una propiedad extensiva: 2 kg de agua ocupan el doble del volumen de 1 kg de agua.

Algunas propiedades intensivas son cocientes de dos propiedades extensivas. Por ejemplo, la propiedad que se denomina densidad es un cociente: la **densidad,** d, de una muestra es su masa, m, dividida por su volumen, V:

Copyrighted material

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}, \quad \text{o} \quad d = \frac{m}{V} \tag{1}$$

La densidad de una sustancia es independiente del tamaño de la muestra porque la duplicación del volumen también duplica la masa; de manera tal que el cociente de la masa sobre el volumen permanece constante. Por lo tanto, la densidad es una propiedad intensiva.

Las sustancias diferentes se distinguen por sus propiedades intensivas. De esta manera, se puede identificar una muestra como agua mediante el registro de su color, su densidad (1,00 $g \cdot cm^{-3}$), su punto de fusión (0 °C), su punto de ebullición (100 °C) y por el hecho de que es un líquido.

Las unidades para las cantidades físicas y las escalas de temperatura se exponen en el apéndice 1B.

EJEMPLO A.1 Ejercicio de muestra: cálculo del volumen de una muestra

¿Cuál es el volumen ocupado por 5,0 g de plata sólida dada la densidad que se especifica en el apéndice 2D?

SOLUCIÓN Se reordena la ecuación 1 como

$$V = \frac{m}{d}$$

y luego se reemplazan los datos. Nótese que cuanto menor es la densidad (d), mayor es el volumen ocupado por una muestra de la misma masa. La densidad de la plata se indica en el apéndice 2D como 10,50 $g \cdot cm^{-3}$; por lo tanto el volumen de 5,0 g de plata sólida es

$$V = \frac{5{,}0\ \text{g}}{10{,}50\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = \frac{5{,}0}{10{,}50}\ \text{cm}^3 = 0{,}48\ \text{cm}^3$$

AUTOEVALUACIÓN A.1A La densidad del selenio es 4,79 $g \cdot cm^{-3}$. ¿Cuál es la masa de 6,5 cm^3 de selenio?

[*Respuesta:* 31 g]

AUTOEVALUACIÓN A.1B La densidad del gas helio a 273 K y 1,00 atm es 0,17685 $g \cdot L^{-1}$. ¿Cuál es el volumen de un globo que contiene 10,0 g de helio bajo las mismas condiciones?

Las respuestas de todas las autoevaluaciones B se encuentran en la parte posterior de este libro.

Cuando los científicos miden las propiedades de una sustancia, ellos toman nota e informan la exactitud y la precisión de los datos. A fin de comprobarlos, los científicos normalmente repiten sus mediciones varias veces. La **precisión** de las mediciones alude a cuán cerca unas de otras están estas mediciones repetidas. El número de dígitos confiables en una medición se denomina número de **cifras significativas** de los datos. El apéndice 1C proporciona las reglas para informar las cifras significativas y cómo se trabaja con ellas en los cálculos. La **exactitud** de una serie de mediciones es la cercanía de su valor promedio al valor verdadero. Incluso mediciones precisas pueden dar valores inexactos. Por ejemplo, si existe una partícula de polvo indetectable sobre el platillo de una balanza química que está siendo usada para medir la masa de una muestra de plata, entonces a pesar de que esté justificado informar las mediciones con cinco cifras significativas (tal como 5,0450 g), la masa informada de la muestra será inexacta.

Frecuentemente, las mediciones están acompañadas de dos tipos de error. El **error sistemático** es un error presente en cada una de una serie de mediciones repetidas. Un ejemplo es el efecto de una partícula de polvo sobre un platillo de balanza, que falsea la masa de cada muestra en la misma dirección (la partícula hace parecer a cada muestra más pesada de lo que es). El **error aleatorio** es un error que varía al azar y puede promediarse a cero a lo largo de una serie de observaciones. Un ejemplo es el efecto de las corrientes de aire desde una ventana abierta que desplazan a un platillo de balanza un poco hacia arriba o hacia abajo, disminuyendo o incrementando respectivamente la medición de la masa en forma aleatoria. Los científicos intentan minimizar el error aleatorio mediante la realización de muchas observaciones y calculando el promedio de los resultados. Los errores sistemáticos son mucho más difíciles de identificar. Sin embargo, pueden ser eliminados a veces por comparación de los resultados obtenidos de forma independiente en distintos laboratorios o mediante el uso de diferentes técnicas.

Copyrighted material

Enlace multimedia **Vídeo:** Figure A.3 Reaction of phosphorus and bromine

FIGURA A.3 Cuando el bromo se vierte sobre fósforo rojo ocurre una transformación química en la cual se libera gran cantidad de energía en forma de luz y calor.

Las propiedades físicas son aquellas que no se relacionan con el cambio de identidad de una sustancia. Las propiedades químicas son aquellas que se refieren al cambio de identidad de una sustancia. Las propiedades extensivas dependen de la masa de la muestra; las propiedades intensivas no. La precisión de las mediciones indica cuán cerca están las mediciones unas de otras; la exactitud de una medición es su cercanía al valor verdadero.

A.2 Energía

Algunos cambios químicos liberan mucha energía (fig A.3); otros absorben energía. Veremos que la comprensión del rol de la energía es la clave para el entendimiento de los fenómenos químicos y las estructuras de átomos y moléculas. Pero ¿qué es exactamente la energía?

El término *energía* es tan común en el lenguaje cotidiano que la mayoría de las personas tiene un sentido general de qué significa; sin embargo, para obtener una respuesta técnica a esta pregunta, se debería investigar a fondo la teoría de la relatividad, lo cual está más allá del alcance de este libro. En química se usa una definición práctica de **energía**: se la trata como *una medida de la capacidad de realizar un trabajo*. De esta forma, la energía es necesaria para realizar el trabajo de levantar un peso o el trabajo de forzar al paso de una corriente eléctrica a través de un circuito. Cuanto mayor es la energía de un objeto, mayor es su capacidad para realizar un trabajo.

La unidad del SI para la energía es el **joule** (J). Como se explica en el apéndice 1B,

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$$

Cada latido del corazón humano consume alrededor de 1 J de energía, y para levantar este libro (de masa cercana a 1,5 kg) desde el suelo hasta una mesa de 0,97 m de altura se requieren aproximadamente 14 J (fig. A.4). Dado que los cambios de energía en las reacciones químicas tienden a ser del orden de miles de joules para las cantidades estudiadas normalmente, es más común en química usar el kilojoule, kJ, que se define como $1\ \text{kJ} = 10^3\ \text{J}$.

Existen tres aportes a la energía: la energía cinética, la energía potencial y la energía electromagnética. La **energía cinética**, E_K, es la energía que posee un cuerpo debido a su movimiento. Para un cuerpo de masa m que se mueve a una velocidad v, la energía cinética es

$$E_K = \frac{1}{2}\,mv^2 \qquad (2)^*$$

Un cuerpo pesado que se mueve velozmente tiene energía cinética elevada. Un cuerpo en reposo (estacionario, $v = 0$) tiene energía cinética cero.

Los símbolos y las unidades se exponen en los apéndices 1A y 1B: kg significa kilogramo, m metro y s segundo.

Un asterisco a continuación del número de una ecuación indica que ésta aparece en la lista de Key Equations en el sitio web de este libro: www.whfreeman.com/chemicalprinciples3e

Los números que terminan en cero están seguidos de una coma decimal si todos los dígitos precedentes son significativos (véase apéndice 1C).

EJEMPLO A.2 Ejercicio de muestra: cálculo de la energía cinética

¿Cuánta energía es necesaria para acelerar a una persona y a una bicicleta de masa total 75 kg hasta 20, mph ($8{,}9\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), si se parte del reposo y se ignoran el rozamiento y la resistencia del viento?

SOLUCIÓN Para calcular la energía, se reemplazan los datos en la ecuación 2:

$$\text{De } E_K = \tfrac{1}{2}mv^2, \quad E_K = \tfrac{1}{2} \times (75\ \text{kg}) \times (8{,}9\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2$$

$$= 3{,}0 \times \underbrace{10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}}_{\text{J}} = 3{,}0\ \text{kJ}$$

Se gastaría más energía para mantener esta velocidad en contra del rozamiento y de la resistencia del viento.

AUTOEVALUACIÓN A.2A Calcule la energía cinética de un balón de masa 0,050 kg que se mueve a $25\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

[***Respuesta***: 16 J]

AUTOEVALUACIÓN A.2B Calcule la energía cinética de este libro (masa 1,5 kg) justo antes de que llegue a sus pies luego de caer desde una mesa, cuando se mueve a $3{,}0\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

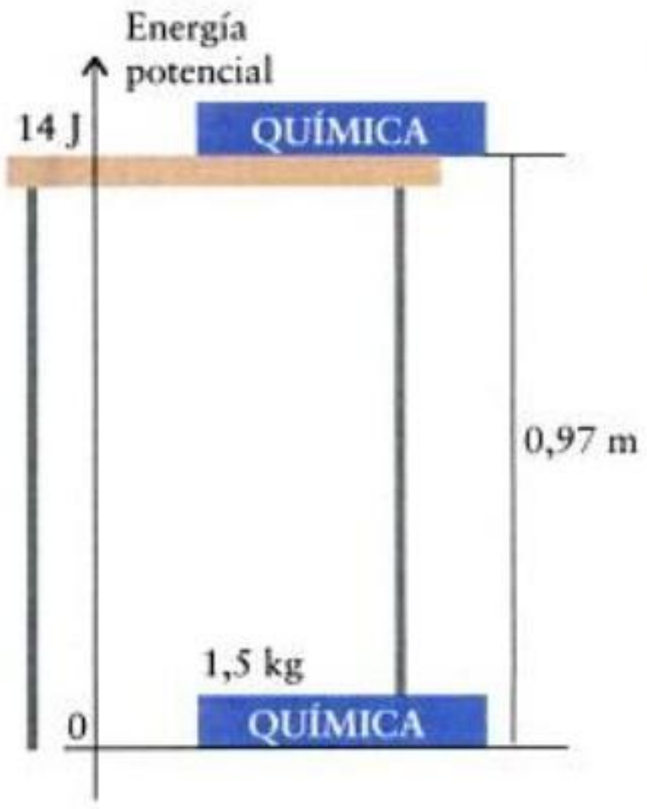


FIGURA A.4 La energía requerida para levantar el libro que usted está leyendo desde el suelo hasta una mesa es de aproximadamente 14 J. La misma energía sería liberada si el libro cayera desde la mesa hasta el suelo.

Copyrighted material

La **energía potencial** de un objeto, E_p, es la energía que éste posee a causa de su posición en un campo de fuerza. No existe una única fórmula para la energía potencial de un objeto, debido a que la energía potencial depende de la naturaleza de las fuerzas que éste experimenta. Sin embargo, dos casos simples son importantes en química: la energía potencial gravitatoria (para una partícula en un campo gravitatorio) y la energía potencial electrostática (para una partícula cargada en un campo electrostático).

La energía potencial también se denomina comúnmente *V*.

Un cuerpo de masa m a una altura h por sobre la superficie de la Tierra tiene una energía potencial gravitatoria

El concepto de fuerza se explica en la sección A.3. Un campo es una región en donde actúa una fuerza.

$$E_p = mgh \qquad (3)^*$$

relativa a su energía potencial en la superficie propiamente dicha (fig. A.5), donde g es la *aceleración de caída libre* (y, comúnmente, la "aceleración de la gravedad"). El valor de g depende de la ubicación sobre la Tierra, pero en las localizaciones más características g se acerca a su "valor estándar" de 9,81 $m \cdot s^{-2}$, y aquí se usará este valor para todos los cálculos. La ecuación 3 muestra que, cuanto mayor es la altitud de un objeto, mayor es su energía potencial gravitatoria.

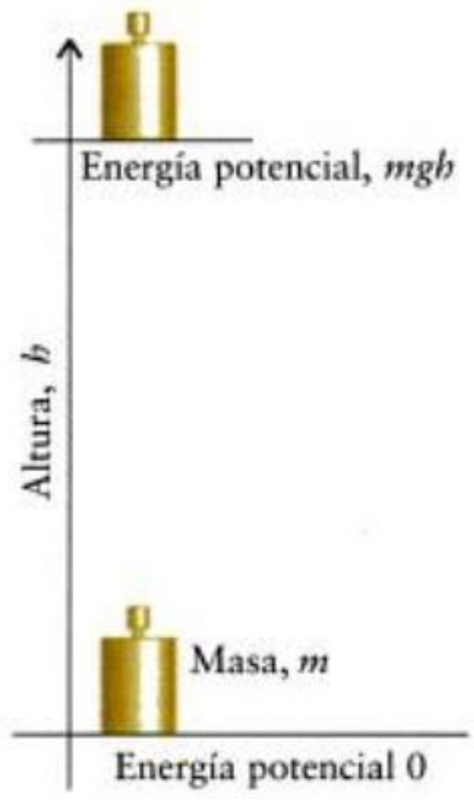


FIGURA A.5 La energía potencial de una masa m en un campo gravitatorio es proporcional a su altura h por encima de un punto (el "suelo"), que se considera correspondiente a energía potencial cero.

EJEMPLO A.3 Ejercicio de muestra: cálculo de la energía potencial gravitatoria

Una persona de masa 65 kg sube un tramo de escalera entre dos pisos de un edificio que están separados por 3,0 m. ¿Cuál es la variación de energía potencial de la persona?

SOLUCIÓN La energía potencial de la persona en el piso superior con respecto a la del piso inferior es

$$\text{De } E_p = mgh, \qquad E_p = (65\ \text{kg}) \times (9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}) \times (3{,}0\ \text{m})$$
$$= 1{,}9 \times 10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 1{,}9\ \text{kJ}$$

Esta energía debe ser provista por un proceso químico: la digestión de los alimentos.

AUTOEVALUACIÓN A.3A ¿Cuál es la energía potencial gravitatoria de este libro (masa 1,5 kg) cuando está sobre una mesa de 0,82 m de altura con respecto a su energía potencial cuando está sobre el suelo?

[*Respuesta*: 12 J]

AUTOEVALUACIÓN A.3B ¿Cuánta energía debe ser entregada para transportar una lata de gaseosa (masa 0,350 kg) hasta la parte superior de la Sears Tower en Chicago (altura 443 m)?

La energía debida a atracciones y repulsiones entre cargas eléctricas es de gran importancia en química, que estudia electrones, núcleos atómicos e iones, todos los cuales están cargados. La **energía potencial electrostática** de una partícula de carga q_1 a una distancia r de otra partícula de carga q_2 es proporcional a las dos cargas e inversamente proporcional a la distancia entre ellas:

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (4)^*$$

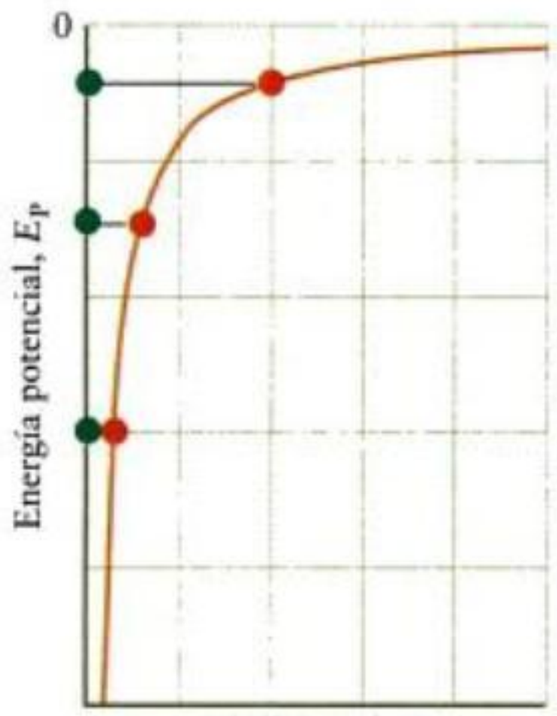


FIGURA A.6 Variación de la energía potencial electrostática de dos cargas opuestas (una representada por el círculo rojo, la otra por el círculo verde) en función de su separación. Nótese que la energía potencial disminuye a medida que las cargas se aproximan.

Las partículas subatómicas, como los electrones y los núcleos, se presentan en la sección B.

En esta expresión, que se aplica cuando las dos cargas están separadas por el vacío, ε_0 (épsilon cero) es una constante fundamental denominada la "permitividad del vacío"; su valor es de $8{,}854 \times 10^{-12}\ \text{J}^{-1}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^{-1}$: la energía se obtiene en joules cuando las cargas están en coulombs (C, la unidad de carga del SI) y su separación se expresa en metros (m). La carga de un electrón es $-e$, con $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C, la "carga fundamental". La energía potencial electrostática se aproxima a cero a medida que la distancia entre dos partículas tiende al infinito. Si las partículas tienen la misma carga –por ejemplo, si son dos electrones– entonces el numerador q_1q_2, y por lo tanto E_p, es positivo, y la energía potencial *aumenta* (se vuelve más fuertemente positiva) a medida que las partículas se acercan unas a otras (disminuye r). Si las partículas tienen cargas opuestas –por ejemplo un electrón y un núcleo atómico– entonces el numerador, y por lo tanto E_p es negativo y la energía potencial *decrece* (se vuelve más negativa) a medida que la separación de las partículas disminuye (fig. A.6).

Copyrighted material

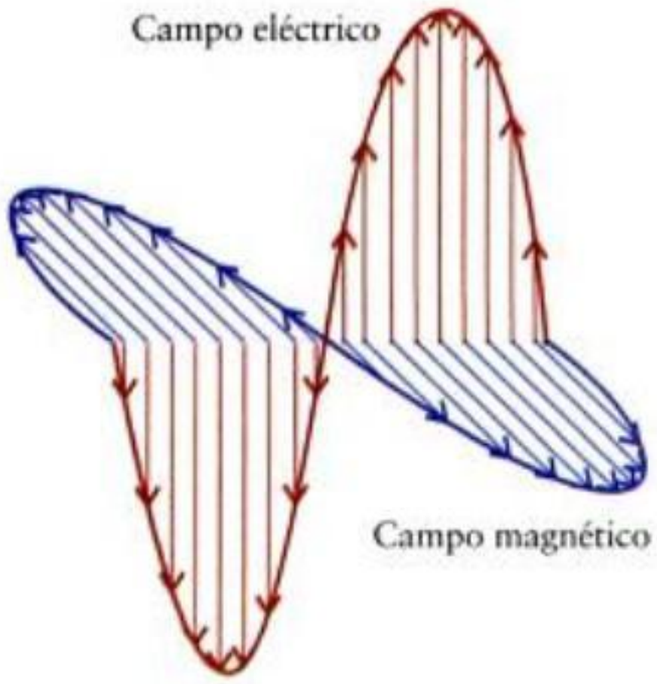


FIGURA A.7 Un campo electromagnético oscila en tiempo y espacio. El campo magnético es perpendicular al campo eléctrico. La longitud de una flecha en cualquier punto representa la fuerza del campo en ese punto y su orientación denota su dirección. Ambos campos son perpendiculares a la dirección del recorrido de la radiación.

Lo que se ha denominado "energía electromagnética" es la energía del **campo electromagnético**, tal como la energía transportada a través del espacio por las ondas de radio, las ondas de luz y los rayos X. Un campo electromagnético se genera por la aceleración de las partículas cargadas y consiste en un **campo eléctrico** oscilante y un **campo magnético** oscilante (fig. A.7). La diferencia crucial es que un campo eléctrico afecta a las partículas cargadas estén en reposo o en movimiento, mientras que un campo magnético afecta a las partículas cargadas en movimiento.

La **energía total**, E, de una partícula es la suma de sus energías cinética y potencial:

Energía total = energía cinética + energía potencial, o $E = E_K + E_p$ (5)*

Una característica muy importante de la energía total de un objeto es que, siempre que no existan influencias externas, ella es constante. Esta observación puede resumirse diciendo que *la energía se conserva*. La energía cinética y la energía potencial pueden convertirse una en otra, pero su suma es constante para un objeto dado. Por ejemplo, un balón arrojado hacia arriba en el aire tiene inicialmente energía cinética elevada y energía potencial cero. En el punto más alto de su recorrido tiene energía cinética cero y energía potencial elevada. Sin embargo, a medida que retorna a la Tierra, su energía cinética aumenta y su energía potencial se aproxima a cero nuevamente. En cada etapa, su energía *total* es la misma que la inicial (fig. A.8). Cuando golpea la Tierra, el balón no está más aislado y su energía se disipa como **movimiento térmico**, el movimiento caótico y aleatorio de los átomos y las moléculas. Si se sumaran todas las energías cinéticas y potenciales, podría verse que la energía total de la Tierra aumentó exactamente la misma cantidad que la que perdió el balón. Nadie ha advertido nunca ninguna excepción a la **ley de conservación de la energía**, la observación de que la energía no puede ser creada ni destruida. Una región del universo –por ejemplo un átomo individual– puede perder energía, pero otra región debe ganar tal energía.

La energía cinética resulta del movimiento, la energía potencial de la posición. Un campo electromagnético transporta energía a través del espacio.

La energía y la masa son equivalentes y pueden convertirse entre sí; Einstein dedujo que $E = mc^2$, donde c es la velocidad de la luz.

A.3 Fuerza

Una **fuerza**, F, es una influencia que modifica el estado de movimiento de un objeto. Por ejemplo, se aplica una fuerza para abrir una puerta –para iniciar el balanceo de la puerta abierta– y se aplica una fuerza a un balón cuando se lo golpea con un bate. De acuerdo con la segunda ley del movimiento de Newton, cuando un objeto experimenta una fuerza, éste es acelerado. La **aceleración**, a, de un objeto, el cambio de su velocidad en el tiempo, es proporcional a la fuerza que éste experimenta. Explícitamente,

Masa × aceleración = fuerza, o $ma = F$ (6)

donde m denota la masa del objeto. Esta expresión dice que se requiere una mayor fuerza para acelerar un objeto pesado en un valor dado que para acelerar un objeto más liviano en el mismo valor.

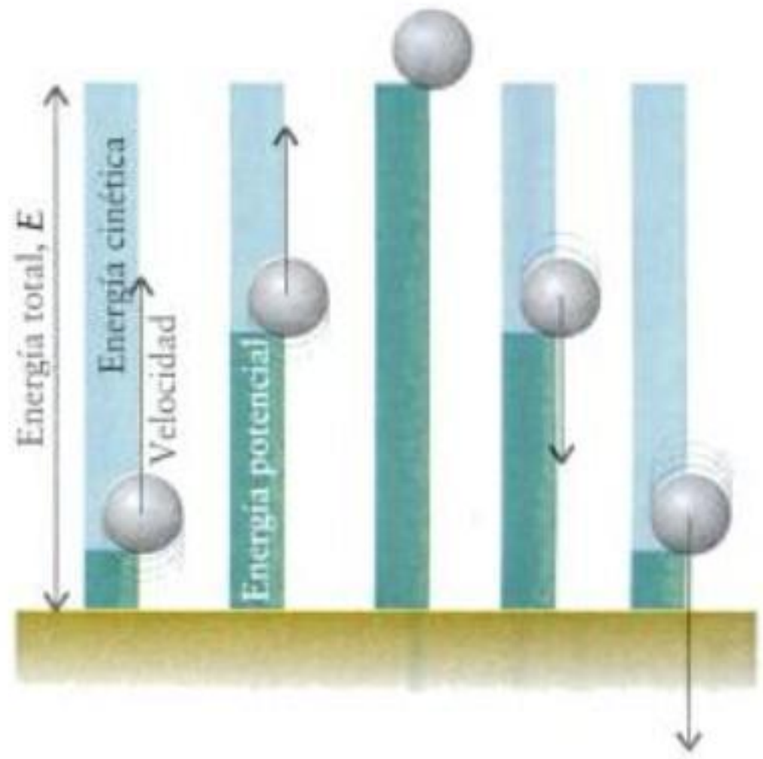


FIGURA A.8 La energía cinética (representada por la altura de la barra verde clara) y la energía potencial (barra verde oscura) son convertibles entre sí, pero su suma (la altura total de la barra) es una constante en ausencia de influencias externas, tal como la resistencia del aire. Un balón arrojado hacia arriba desde el suelo pierde energía cinética a medida que reduce su velocidad, pero gana energía potencial. Lo opuesto ocurre cuando el balón cae nuevamente hacia la Tierra.

Copyrighted material

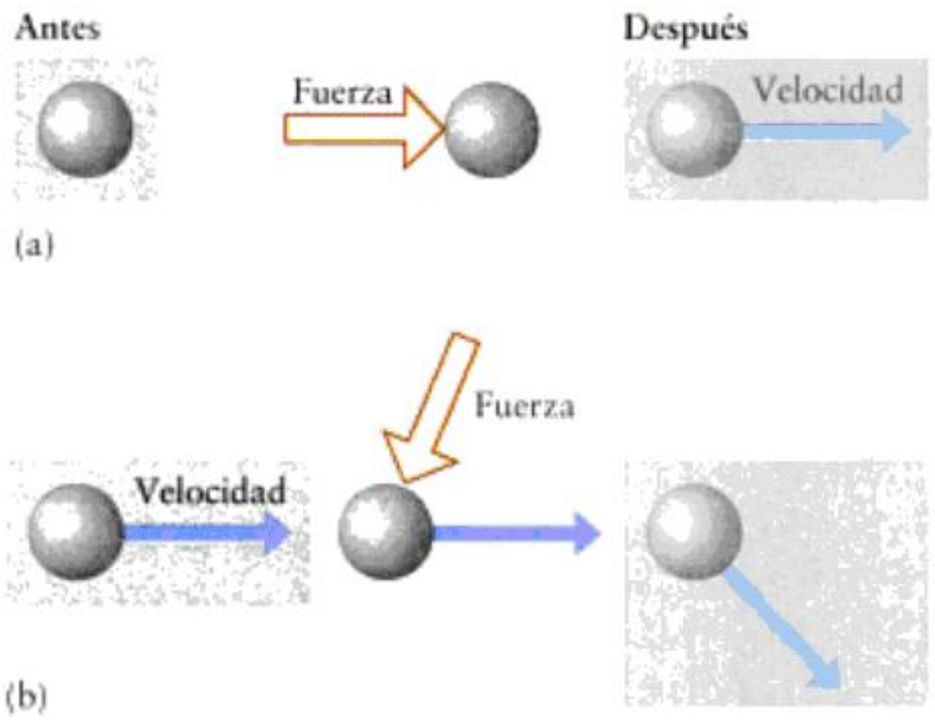


FIGURA A.9 (a) Cuando actúa una fuerza a lo largo de la dirección del recorrido, la rapidez (la magnitud de la velocidad) cambia, pero no la dirección del movimiento. (b) Si la fuerza se aplica en una dirección adecuada, la dirección del movimiento puede modificarse sin afectar la rapidez. Ambos cambios en la velocidad constituyen una aceleración.

La **velocidad**, el índice de cambio de posición, tiene tanto magnitud como dirección; de esta forma, cuando actúa una fuerza, ésta puede cambiar solo la magnitud, solo la dirección, o ambas simultáneamente (fig. A.9). La magnitud de la velocidad de un objeto –el índice de cambio de posición sin tomar en cuenta la dirección del movimiento– se denomina **rapidez**. Cuando se acelera un automóvil en una línea recta, se modifica su rapidez, pero no su dirección, mediante la aplicación de una fuerza a través de la rotación de sus ruedas y del contacto de éstas con la carretera. Para detener un automóvil, se aplica una fuerza que se opone al movimiento. Sin embargo, una fuerza también puede actuar sin cambiar la rapidez: si un cuerpo es forzado a moverse en una dirección diferente a la misma rapidez, éste experimenta una aceleración debido a que la velocidad incluye tanto a la dirección como a la magnitud. Por ejemplo, cuando un balón rebota en el suelo, la fuerza ejercida por el suelo invierte la dirección de movimiento del balón sin afectar demasiado su rapidez.

Una fuerza también puede ser utilizada para mover un objeto entre sitios en los cuales éste presente diferentes energías potenciales. Por ejemplo, se necesita una fuerza para levantar este libro desde el suelo en contra de la gravedad (otra fuerza). También se necesita una fuerza para estirar un resorte y para arrastrar un átomo lejos de otro en una molécula. Esta relación puede ser considerada desde el punto de vista opuesto: cuando un objeto es movido en contra de una fuerza que se le opone, entonces su energía potencial aumenta. Por ejemplo, cuando se levanta este libro desde el suelo hasta la mesa en contra de la fuerza opuesta de la gravedad, la energía potencial del libro aumenta. El movimiento en contra de una fuerza opuesta se denomina **trabajo** y se dice que se realiza trabajo cuando se levanta este libro desde el suelo hasta la mesa.

La aceleración, el índice de cambio de la velocidad, es proporcional a la fuerza aplicada: ma = F; el trabajo es el movimiento en contra de una fuerza opuesta.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Identificar a las propiedades como químicas o físicas, intensivas o extensivas.

❑ 2 Utilizar la densidad de una sustancia en los cálculos (ejemplo A.1).

❑ 3 Calcular la energía cinética de un objeto (ejemplo A.2).

❑ 4 Calcular la energía potencial gravitatoria de un objeto (ejemplo A.3).

❑ 5 Distinguir las diferentes formas de energía descritas en esta sección.

EJERCICIOS

A.1 Clasifique las siguientes propiedades como químicas o físicas: (a) los objetos hechos de plata se manchan; (b) el color rojo de los rubíes se debe a la presencia de iones de cromo; (c) el punto de ebullición del etanol es 78 °C.

A.2 Un químico investiga el punto de ebullición, el punto de fusión y la inflamabilidad de la acetona, un componente del quitaesmalte de uñas. ¿Cuáles de dichas propiedades son propiedades físicas y cuáles son propiedades químicas?

Copyrighted material

A.3 Identifique todas las propiedades físicas y las transformaciones en el siguiente enunciado: "La temperatura del terreno es un factor importante para la maduración de las naranjas, porque ella afecta la evaporación del agua y la humedad del aire circundante."

A.4 Identifique todas las propiedades químicas y las transformaciones en el siguiente enunciado: "El cobre es un elemento marrón rojizo obtenido a partir de menas de sulfuro de cobre por calentamiento de éstas en aire, lo que forma el óxido de cobre. El calentamiento del óxido de cobre con carbono produce cobre impuro, que es purificado por electrólisis."

A.5 Indique si las siguientes propiedades son extensivas o intensivas: (a) la temperatura a la cual se derrite el hielo; (b) el color del cloruro de níquel; (c) la energía producida cuando se quema la gasolina; (d) el costo de la gasolina.

A.6 Indique si las siguientes propiedades son extensivas o intensivas: (a) el precio del platino; (b) la humedad de la atmósfera; (c) la presión de aire en un neumático; (d) la dureza del hormigón.

A.7 Cuando un trozo de metal de masa 112,32 g es introducido dentro de una probeta que contiene 23,45 mL de agua, el nivel del agua se eleva hasta 29,27 mL. ¿Cuál es la densidad del metal (en gramos por centímetro cúbico)?

A.8 Cuando un trozo de metal de masa 10,00 g es introducido dentro de una probeta que contiene 8,75 mL de agua, el nivel del agua se eleva hasta 9,87 mL. ¿Cuál es la densidad del metal (en gramos por centímetro cúbico)?

A.9 La densidad del diamante es 3,51 $g \cdot cm^{-3}$. La unidad internacional (pero no del SI) para pesar el diamante es el "quilate" (1 quilate = 200 mg exactamente). ¿Cuál es el volumen de un diamante de 0,750 quilates?

A.10 ¿Qué volumen (en centímetros cúbicos) de plomo (de densidad 11,3 $g \cdot cm^{-3}$) tiene la misma masa que un trozo de 375 cm^3 de madera de pino (de densidad 0,38 $g \cdot cm^{-3}$)?

A.11 Calcule la densidad promedio de un único átomo de uranio, si se asume que éste es una esfera uniforme de radio 138 pm y que la masa del átomo de uranio es de $3,95 \times 10^{-22}$ g. El volumen de una esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$, donde r es su radio. Exprese la densidad del uranio en gramos por centímetro cúbico. La densidad del uranio metálico es 18,95 $g \cdot cm^{-3}$. ¿Qué le sugiere su respuesta acerca de la manera en la cual los átomos están empaquetados dentro del metal?

A.12 Un químico determinó en una serie de cuatro experimentos que la densidad del magnesio metálico era 1,68 $g \cdot cm^{-3}$, 1,67 $g \cdot cm^{-3}$, 1,69 $g \cdot cm^{-3}$, 1,69 $g \cdot cm^{-3}$. El valor aceptado para dicha densidad es 1,74 $g \cdot cm^{-3}$. ¿Qué puede usted concluir acerca de la precisión y la exactitud de los datos del químico?

A.13 La densidad de un metal se midió por dos métodos diferentes. En cada caso, calcule la densidad. Indique cuál de las mediciones es la más precisa. (a) Las dimensiones de un bloque rectangular del metal fueron 1,10 cm × 0,531 cm × 0,212 cm. Su masa fue 0,213 g. (b) La masa de una probeta llena de agua hasta la marca de 19,65 mL fue 39,753 g. Cuando un trozo del metal se sumergió en el agua, el nivel de la misma se elevó hasta 20,37 mL y la masa de la probeta con el metal fue 41,003 g.

A.14 Asuma que la masa total de un átomo está concentrada en su núcleo, una esfera de radio $1,5 \times 10^{-5}$ pm. (a) Si la masa de un átomo de carbono es $2,0 \times 10^{-23}$ g, ¿cuál es la densidad de un núcleo de carbono? El volumen de una esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$, donde r es su radio. (b) ¿Cuál sería el radio de la Tierra si su materia se comprimiera a la misma densidad que la de un núcleo de carbono? (El radio promedio de la Tierra es $6,4 \times 10^3$ km y su densidad promedio es 5,5 $g \cdot cm^{-3}$.)

A.15 La velocidad máxima que alcanza una gallina sobre la tierra es de 14 $km \cdot h^{-1}$. Calcule la energía cinética de una gallina de masa 4,2 kg que cruza una carretera a su máxima velocidad.

A.16 Marte gira alrededor del Sol a 25 $km \cdot s^{-1}$. Una nave espacial que pretende aterrizar sobre Marte debe igualar su velocidad orbital. Si la masa de la nave espacial es $2,5 \times 10^5$ kg, ¿cuál es su energía cinética cuando su velocidad ha igualado a la de Marte?

A.17 Un vehículo de masa 2,8 t desacelera de 100, $km \cdot h^{-1}$ a 50, $km \cdot h^{-1}$ cuando ingresa a una ciudad. ¿Cuánta energía podría haber sido recuperada en lugar de haberse disipado en forma de calor? ¿Hasta qué altura esa energía impulsaría el vehículo en forma ascendente por una colina, sin considerar el rozamiento y otras pérdidas de energía?

A.18 ¿Cuál es la mínima energía que debe consumir un jugador de fútbol para patear un balón de fútbol americano de 0,51 kg de masa sobre un arco de 3,0 m de altura?

A.19 Se ha dicho en broma que el único ejercicio que realizan algunas personas es llevarse un tenedor a la boca. ¿Cuánta energía se consume para alzar 0,50 m un tenedor de 40,0 g de masa 30 veces durante el transcurso de una comida?

A.20 Un esquiador realiza un descenso en línea recta y virtualmente sin rozamiento sobre una pendiente de diamante negro denominado Cyclone. Si la masa del esquiador y su equipo es 99,5 kg y la altura inicial de la carrera es 244 m, ¿cuál es la energía cinética del esquiador al final de la pendiente? Ignore la resistencia del viento.

A.21 Un balón 0,95 kg de masa es arrojado al suelo desde una altura de 13,9 m. (a) ¿Cuál es su energía cinética luego de que ha caído la mitad del recorrido? (b) ¿Cuál es su energía cinética cuando golpea el suelo?

A.22 La expresión $E_p = mgh$ se aplica solo cerca de la superficie de la Tierra. La expresión general para la energía potencial de una masa m a una distancia R desde el centro de la Tierra (de masa m_T) es $E_p = -Gm_T m/R$. Transcriba la ecuación $R = R_T + h$, donde R_T es el radio de la Tierra; y demuestre que, cuando $h << R_T$, esta expresión general se reduce al caso especial, y halle una expresión para g. Usted necesitará el desarrollo de $(1 + x)^{-1} = 1 - x + \cdots$.

A.23 La expresión para la energía potencial electrostática es muy similar a la expresión para la energía potencial gravitatoria general dada en el ejercicio A.22. ¿Existe alguna expresión semejante a $E_p = mgh$ para la variación de energía potencial cuando un electrón distante de un protón se desplaza a lo largo de una pequeña distancia h? Halle la expresión de la forma $E_p = egh$, con una expresión apropiada para g, empleando el mismo procedimiento que en el ejercicio A.22.

A.24 Un electrón en un tubo de rayos catódicos experimentó una aceleración constante de $1,2 \times 10^6$ $m \cdot s^{-2}$ a lo largo de una distancia de 0,85 cm. ¿Qué fuerza en newtons (N) debió ser ejercida sobre el electrón? La masa de un electrón es $9,1 \times 10^{-31}$ kg.

Copyrighted material

A.25 Calcule la energía liberada cuando un electrón es acercado desde el infinito hasta una distancia de 53 pm de un protón. (Dicha distancia es la distancia más probable de un electrón respecto del núcleo en un átomo de hidrógeno.) La verdadera energía liberada cuando un electrón y un protón forman un átomo de hidrógeno es 13,6 electronvoltios (eV; 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J). Explique la diferencia.

A.26 La presión se define como la fuerza dividida por el área sobre la cual ésta se aplica. Deduzca las unidades del SI para la presión (refiérase al apéndice 1B).

A.27 Demuestre que el producto de las unidades del SI para la presión y el volumen es el mismo que la unidad del SI para la energía.

A.28 ¿Qué combinaciones de las unidades del SI para la corriente, la diferencia de potencial y la resistencia tienen las mismas dimensiones que las unidades del SI para la energía?

A.29 Una botella pesa 43,50 g cuando se encuentra vacía y 105,50 g cuando está llena de agua. Cuando la misma botella se llena con otro líquido, la masa es 96,75 g. ¿Cuál es la densidad del segundo líquido?

A.30 El peso de un objeto es la fuerza que éste ejerce debido a la aceleración gravitatoria de un cuerpo enorme (tal como la Tierra) y, para un objeto de masa m, es igual a mg, donde g es la aceleración de caída libre. Sobre la superficie de la Tierra, g = 9,8 $m \cdot s^{-2}$. Imagine que, sobre un planeta en una galaxia distante, la aceleración de caída libre es 9,8 coburg (1 coburg = 2,78 $m \cdot s^{-2}$). Los habitantes de este planeta descubrieron un elemento denominado yibinio, y el peso de una muestra particular de yibinio es 5,70 lome (1 lome = 1,3 N). ¿Cuál sería el peso (en newton) de este elemento sobre la Tierra?

B ELEMENTOS Y ÁTOMOS

B.1 Átomos
B.2 El modelo nuclear
B.3 Neutrones
B.4 Isótopos
B.5 Organización de los elementos

La ciencia es la búsqueda de la simplicidad. A pesar de que la complejidad del mundo parece ilimitada, ésta procede de una simplicidad subyacente que la ciencia intenta describir. La contribución de la química a esta búsqueda es demostrar cómo cada cosa a nuestro alrededor –las montañas, los árboles, las personas, los ordenadores, los cerebros, el hormigón, los océanos– está compuesta de hecho por un puñado de entidades simples.

Los antiguos griegos tenían la misma idea. Ellos suponían que existían cuatro elementos –tierra, aire, fuego y agua– que podían producir todas las demás sustancias si se combinaban en las proporciones correctas. Su concepto de un elemento es similar al nuestro; pero, sobre la base de experimentos, se sabe actualmente que en realidad existen más de 100 elementos, los cuales –en diferentes combinaciones– componen toda la materia que existe sobre la Tierra (fig. B.1).

B.1 Átomos

Los griegos se preguntaron qué sucedería si ellos continuaran dividiendo la materia en trozos cada vez más pequeños. ¿Existe un punto en el cual deberían detenerse porque los trozos dejarían de tener las mismas propiedades que el conjunto, o podrían continuar dividiendo por siempre? Se sabe actualmente que existe un punto en el cual se debe parar. Es decir que la materia está formada por partículas casi inimaginablemente minúsculas. La partícula más pequeña que puede existir de un elemento se denomina **átomo**. La historia del desarrollo del modelo moderno del átomo es una ilustración excelente de cómo se construyen y se revisan los modelos científicos.

El apéndice 2D enumera los nombres y los símbolos químicos de los elementos e indica el origen de sus nombres.

El término *átomo* proviene de la palabra griega que significa "indivisible".

FIGURA B.1 Muestras de elementos comunes. En el sentido horario a partir del bromo, líquido marrón rojizo, siguen el mercurio líquido, de color plateado, y los sólidos yodo, cadmio, fósforo rojo y cobre.

Copyrighted material

FIGURA B.2 John Dalton (1766–1844), profesor inglés que utilizó medidas experimentales para deducir que la materia está compuesta por átomos.

El primer argumento convincente sobre la existencia de los átomos fue dado en 1807 por el maestro y químico inglés John Dalton (fig. B.2). Él realizó numerosas mediciones de las proporciones de masas de los elementos que se combinan para formar las sustancias que llamamos "compuestos" (véase sección C) y encontró que dichas proporciones respondían a patrones. Por ejemplo, halló que en cada muestra de agua existían 8 g de oxígeno por cada 1 g de hidrógeno y que en otro compuesto de los dos elementos (peróxido de hidrógeno) había 16 g de oxígeno por cada 1 g de hidrógeno. Estos datos llevaron a Dalton a desarrollar su *hipótesis atómica*:

1 Todos los átomos de un elemento dado son idénticos.

2 Los átomos de diferentes elementos tienen masas diferentes.

3 Un compuesto es una combinación específica de átomos de más de un elemento.

4 En una reacción química, los átomos no se crean ni se destruyen; ellos intercambian compañeros para producir nuevas sustancias.

Actualmente, la instrumentación moderna proporciona evidencia mucho más directa de la existencia de los átomos (fig. B.3). No caben más dudas acerca de que los átomos existen y de que ellos son las unidades que componen los elementos. De hecho, los químicos utilizan la existencia de los átomos para la definición de elemento: un **elemento** es una sustancia compuesta por un único tipo de átomos. Hasta el año 2003 se han descubierto o creado 111 elementos, pero en algunos casos solo en cantidades muy pequeñas. Por ejemplo, cuando se obtuvo el elemento 110 solo se produjeron dos átomos, e incluso ellos duraron tan solo una pequeña fracción de segundo antes de desintegrarse.

Los átomos de un elemento no son todos exactamente iguales, ya que pueden ser ligeramente diferentes en su masa. Este punto se examina en la sección B.3.

Toda la materia está compuesta de diversas combinaciones de formas simples de materia denominadas elementos químicos. Un elemento es una sustancia que está compuesta por un único tipo de átomos.

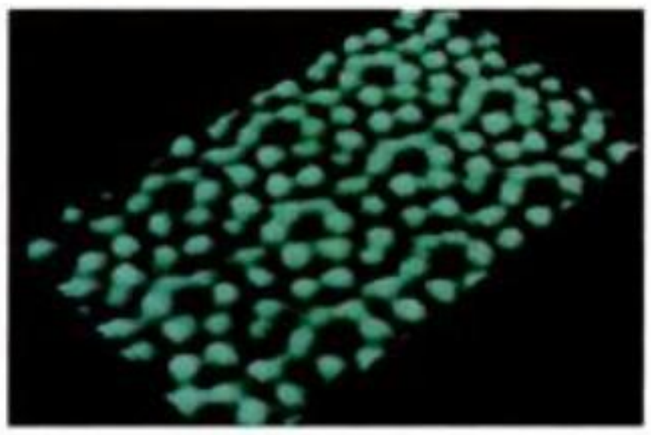


FIGURA B.3 Los átomos individuales pueden observarse como protuberancias sobre la superficie de un sólido mediante la técnica denominada microscopia de barrido de efecto túnel (STM). La imagen corresponde al silicio.

B.2 El modelo nuclear

Dalton imaginó los átomos como esferas sin rasgos sobresalientes, como las bolas de billar. Hoy en día se sabe que los átomos tienen una estructura interna: ellos están constituidos por partículas aún más pequeñas denominadas **partículas subatómicas**. Cuando se investiga la estructura interna de los átomos, se puede advertir cómo un elemento difiere de otro. Las diferencias dependen del número de cada tipo de partícula subatómica en los átomos.

La primera evidencia experimental de la estructura interna de los átomos fue el descubrimiento de la primera partícula subatómica, el electrón, en 1897. El físico británico J. J. Thomson (fig. B.4) estaba investigando los "rayos catódicos", los rayos que se emiten cuan-

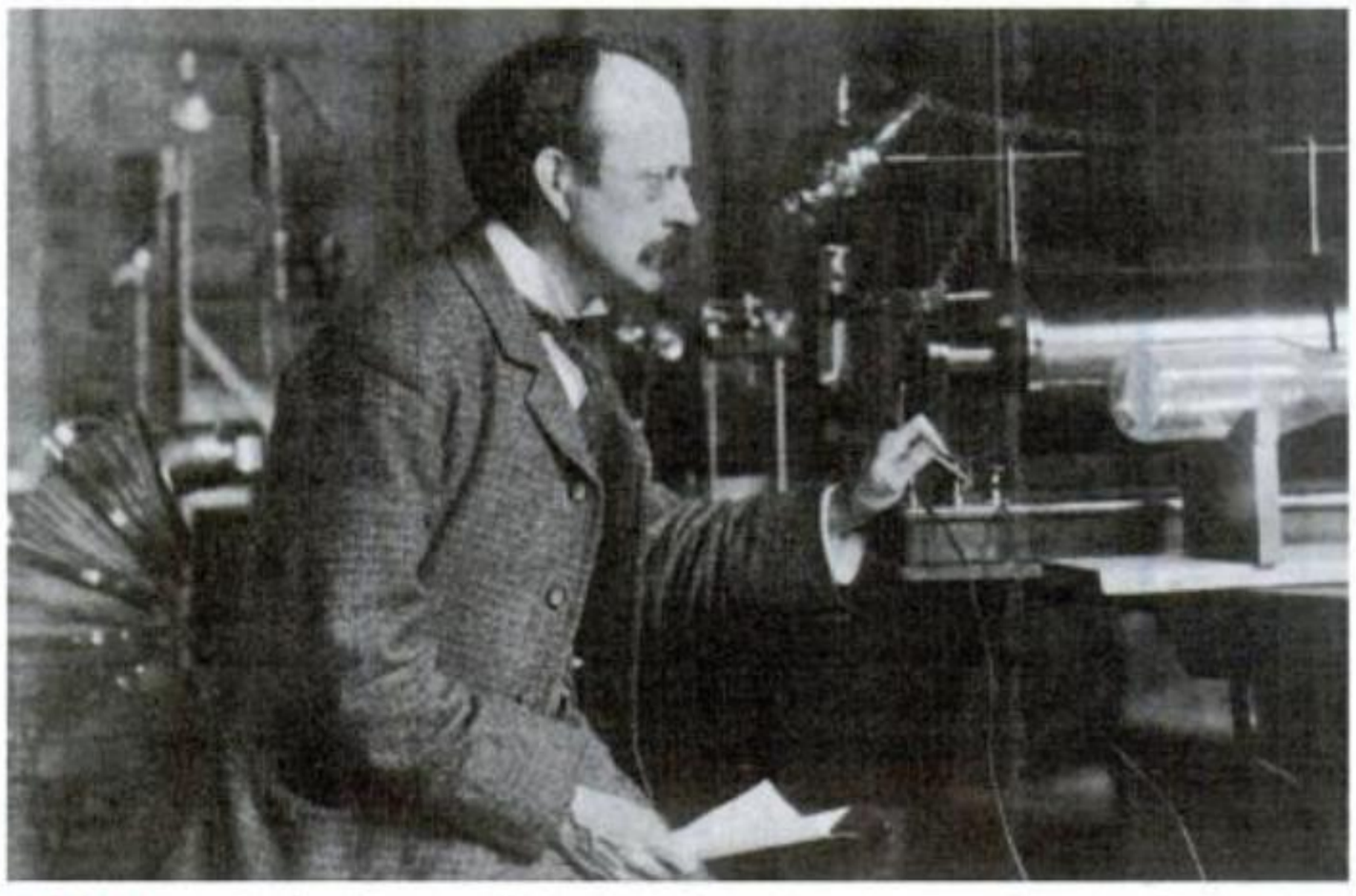


FIGURA B.4 Joseph John Thomson (1856–1940), junto al aparato que utilizó para descubrir el electrón.

Copyrighted material

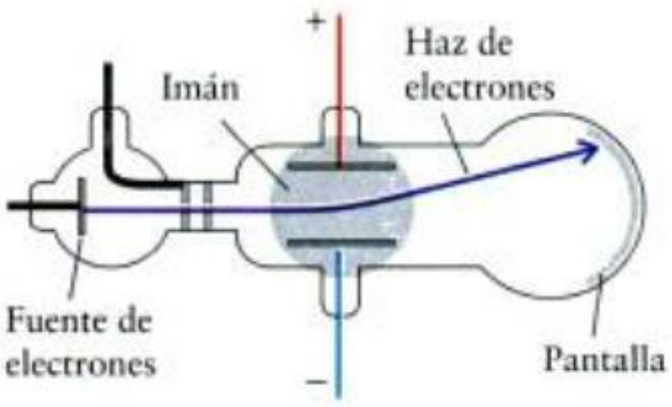


FIGURA B.5 Aparato utilizado por J. J. Thomson para investigar las propiedades de los electrones. Entre las dos placas se genera un campo eléctrico y se aplica un campo magnético perpendicular al primero.

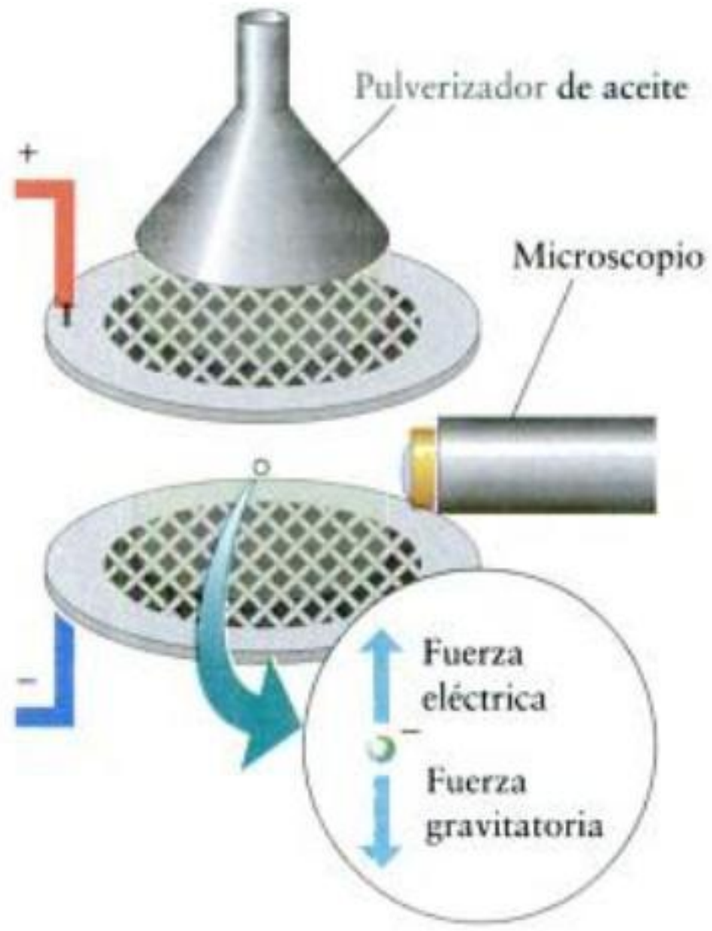


FIGURA B.6 Representación esquemática del experimento de la gota de aceite de Millikan. El aceite se pulveriza en una fina niebla dentro de una cámara que contiene un gas cargado y la localización de una gota de aceite se monitorea mediante el uso de un microscopio. Las partículas cargadas (iones) se generan en el gas mediante la exposición de éste a rayos X. La caída de la gota cargada se equilibra con el campo eléctrico.

do se aplica una diferencia de potencial elevada (un alto voltaje) entre dos electrodos (contactos metálicos) en el interior de un tubo de vidrio vaciado de aire (fig. B.5). Thomson demostró que los rayos catódicos son chorros de partículas cargadas negativamente. Éstas provenían del interior de los átomos que formaban el electrodo cargado negativamente, denominado *cátodo*. Thomson halló que las partículas cargadas eran las mismas, independientemente del metal que usaba para el cátodo. Él concluyó que ellas eran partes constitutivas de *todos* los átomos. Estas partículas fueron denominadas *electrones* (simbolizadas como e^-).

Thomson midió el valor de e/m_e, la relación de la magnitud de la carga del electrón e respecto de su masa m_e. Posteriormente, otros investigadores, en especial el físico norteamericano Robert Millikan, llevaron a cabo experimentos que les permitieron determinar la carga propiamente dicha. Millikan diseñó un ingenioso aparato con el cual podía medir la masa de diminutas gotas de aceite mediante la observación de la velocidad a la cual éstas caían a través de una cámara que contenía partículas de gas ionizado que se adherían a las gotas de aceite (fig. B.6). Estableció un campo eléctrico que atraía a las gotas hacia arriba. A partir de la intensidad del campo eléctrico requerida para vencer la atracción de la gravedad, determinó los valores de las cargas de las partículas. Dado que cada gota de aceite contenía más de un electrón adicional, consideró a la carga de un electrón como el menor incremento de carga entre las gotas. El valor vigente es $-e$, donde $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C. Este valor, $-e$, es considerado "la unidad" de carga negativa, y e es tomada como "una unidad" de carga positiva. La masa del electrón se calculó mediante la combinación de esta carga con la relación e/m_e medida por Thomson y resultó ser $9{,}1 \times 10^{-31}$ kg.

A pesar de que los electrones tienen carga negativa, en general los átomos tienen carga cero. Por lo tanto, los científicos a principios del siglo XX sabían que cada átomo debía contener suficiente carga positiva para anular la carga negativa. ¿Pero dónde estaba la carga positiva? Thomson sugirió un modelo del átomo como una gota de un material gelatinoso cargado positivamente, con los electrones suspendidos en ella como pasas en un pastel. Sin embargo, este modelo fue rechazado en 1908 por otra observación experimental. Ernest Rutherford (fig. B.7) sabía que algunos elementos, incluyendo el radón, emitían chorros de partículas cargadas positivamente, a las cuales denominó **partículas** α (partículas alfa). Encomendó a dos de sus estudiantes, Hans Geiger y Ernest Marsden, que dispararan partículas α hacia un trozo de lámina de platino de solo unos pocos átomos de grosor (fig. B.8). Si los átomos eran realmente como gotas de gelatina cargadas positivamente, entonces todas las partículas α pasarían fácilmente a través de la difusa carga positiva de la lámina, con solo ligeras desviaciones ocasionales de sus trayectorias.

Las observaciones de Geiger y Marsden sorprendieron a todos. Aunque casi todas las partículas α pasaban a través de la lámina y eran desviadas solo muy ligeramente, aproximadamente 1 de cada 20 000 se desviaba más de 90°, y unas pocas partículas α retrocedí-

FIGURA B.7 Ernest Rutherford (1871–1937), quien realizó numerosos descubrimientos acerca de la estructura del átomo y de su núcleo.

En experimentos posteriores se utilizó una lámina de oro con resultados similares.

Copyrighted material

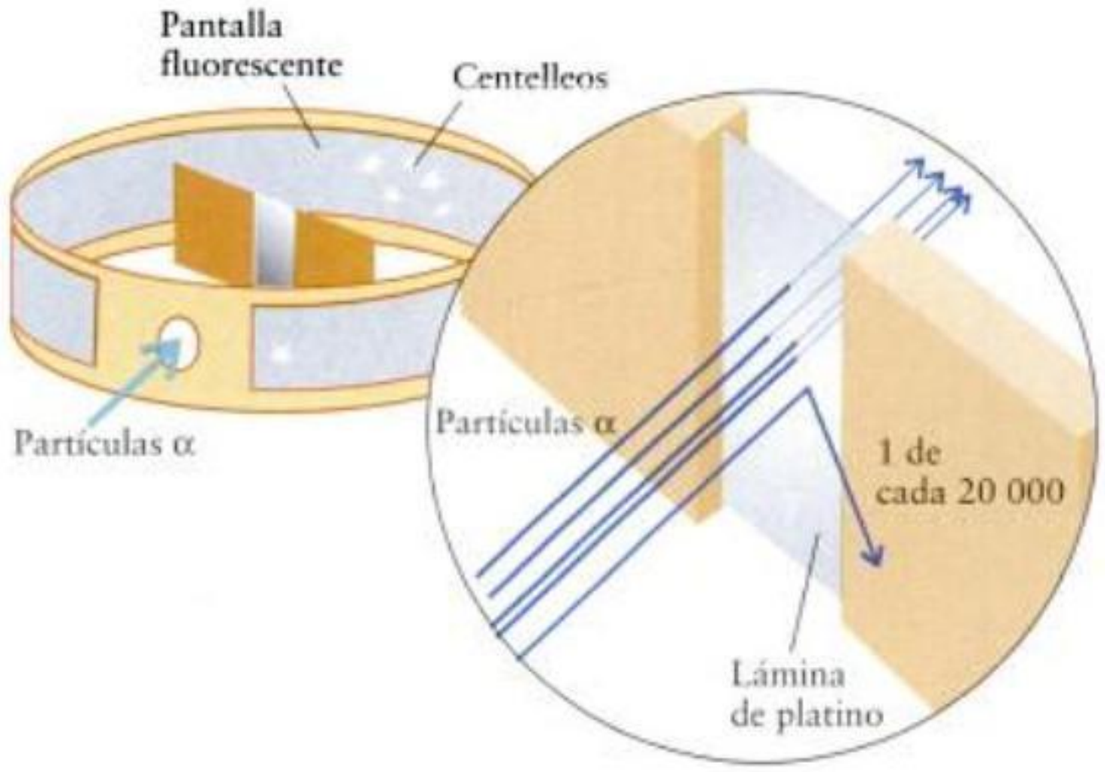


FIGURA B.8 Parte del aparato experimental empleado por Geiger y Marsden. Las partículas α procedían de una muestra del gas radiactivo radón. Ellas eran dirigidas a través de un orificio hacia el interior de una cámara cilíndrica con un recubrimiento interno de sulfuro de cinc. Las partículas α incidían sobre una lámina de platino montada en el interior del cilindro y sus desviaciones se medían mediante la observación de destellos de luz (centelleos) en donde ellas chocaban con la pantalla. Alrededor de 1 de cada 20 000 particulas α se desviaba con ángulos muy grandes; la mayoría de ellas pasaba a través de la fina lámina casi sin desviación alguna.

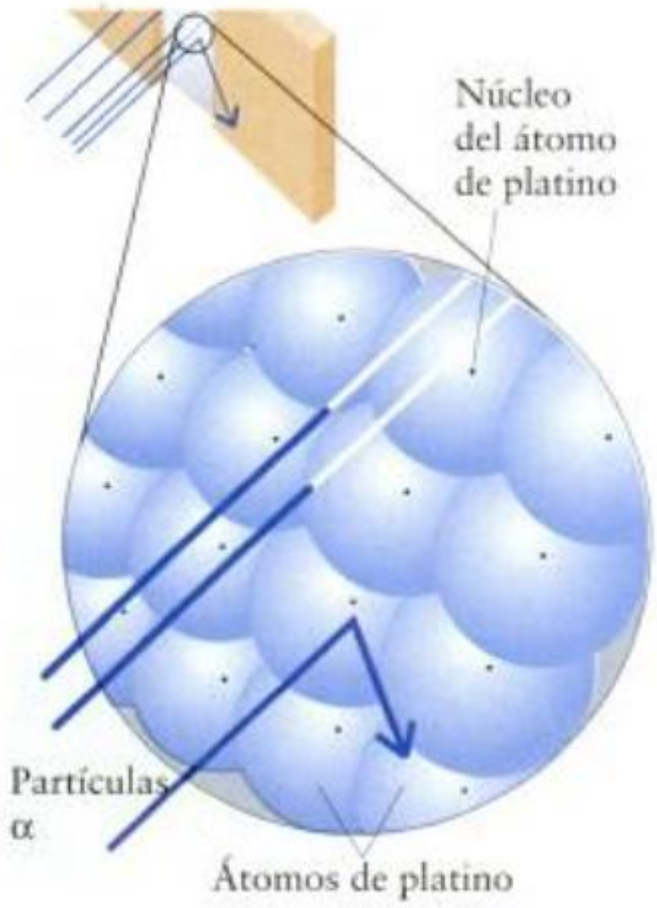


FIGURA B.9 El modelo atómico de Rutherford explica por qué la mayoría de las partículas α atraviesan casi en línea recta la lámina de platino, mientras que muy pocas –aquellas que chocan directamente con un núcleo– sufren desviaciones muy grandes. La mayor parte del átomo es un espacio casi vacío escasamente poblado por los electrones. Los núcleos son mucho más pequeños respecto de sus átomos de lo que se muestra aquí.

an en la dirección de la cual procedían. "Era casi tan increíble", dijo Rutherford, "como si al disparar un proyectil de 15 pulgadas contra un trozo de papel tisú el proyectil regresara y alcanzara a quien lo disparó."

Los resultados del experimento de Geiger-Marsden sugirieron un modelo del átomo en el cual existe un denso centro puntual de carga positiva rodeado de un gran volumen de espacio casi totalmente vacío. Rutherford denominó **núcleo atómico** a la región central cargada positivamente. Razonó que una partícula α cargada positivamente que choca en forma directa con uno de los minúsculos pero pesados núcleos de platino es repelida fuertemente por la carga positiva del núcleo y desviada con un gran ángulo, como cuando una pelota de tenis choca con una bala de cañón en reposo (fig. B.9).

De acuerdo con el **modelo nuclear** actual del átomo, los electrones están distribuidos tenuamente a lo largo del espacio que rodea al núcleo. Si se lo compara con el tamaño del núcleo (alrededor de 10^{-14} m de diámetro), el espacio ocupado por los electrones es enorme (alrededor de 10^{-9} m de diámetro; cien mil veces mayor). Si el núcleo de un átomo fuera del tamaño de una mosca en el centro de un campo de béisbol, el espacio ocupado por los electrones circundantes sería aproximadamente del tamaño de todo el estadio (fig. B.10).

La carga positiva del núcleo anula exactamente la carga negativa de los electrones circundantes. De esta forma, para cada electrón por fuera del núcleo debe haber una partícula cargada positivamente dentro del núcleo. Estas partículas cargadas positivamente se denominan **protones** (simbolizados como p); sus propiedades se detallan en el cuadro B.1. Un protón es casi 2 000 veces más pesado que un electrón; cada protón tiene una unidad de carga positiva.

El número de protones en el núcleo atómico de un elemento se denomina el **número atómico**, Z, de dicho elemento. Por ejemplo, el hidrógeno tiene $Z = 1$; y por lo tanto se sabe que el núcleo de un átomo de hidrógeno contiene un protón; el helio tiene $Z = 2$, y por lo tanto su núcleo contiene dos protones. Henry Moseley, un joven científico británico, fue el primero en determinar los números atómicos de manera inequívoca, justo antes de que fuera muerto en combate en la Primera Guerra Mundial. Moseley sabía que cuando los elementos son bombardeados con electrones que se mueven rápidamente (los rayos catódicos del experimento de Thomson) emiten rayos X. Halló que las propiedades de los rayos X emitidos por un elemento dependen de su número atómico; y mediante el estudio de los rayos X de numerosos elementos fue capaz de determinar sus valores de Z. Desde enton-

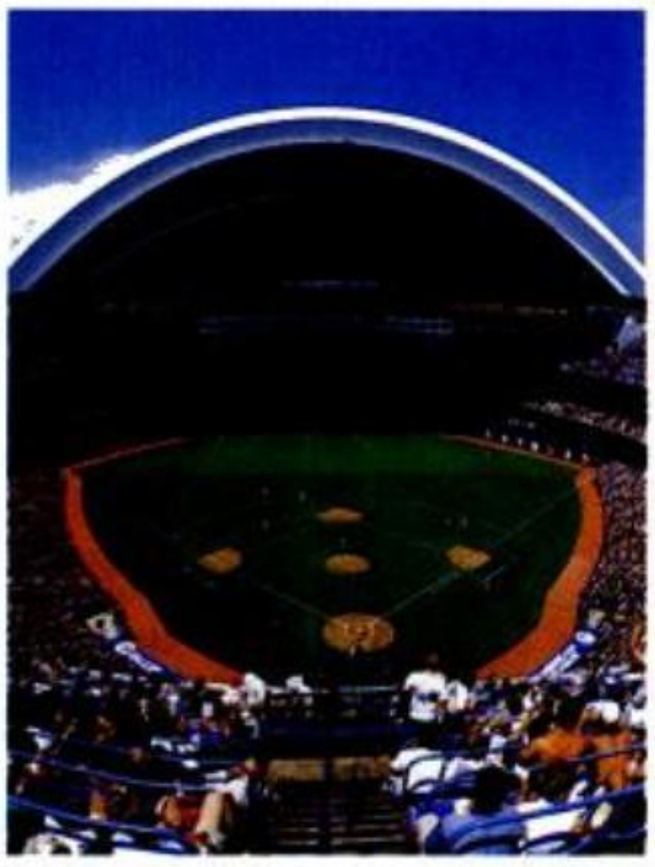


FIGURA B.10 Imagine una mosca en el centro de este estadio: ese es el tamaño relativo del núcleo de un átomo si el átomo se amplificara hasta el tamaño del estadio.

Copyrighted material

CUADRO B.1 Propiedades de las partículas subatómicas

Partícula	Símbolo	Carga*	Masa (kg)
electrón	e^-	−1	$9{,}109 \times 10^{-31}$
protón	p	+1	$1{,}673 \times 10^{-27}$
neutrón	n	0	$1{,}675 \times 10^{-27}$

*Las cargas se expresan como múltiplos de la carga de un protón, la cual es $1{,}602 \times 10^{-19}$ C en unidades del SI (véase apéndice 1B).

ces, los científicos han determinado los números atómicos de todos los elementos conocidos (véase la lista de elementos en la tapa posterior de este libro).

En el modelo nuclear del átomo, toda la carga positiva y casi toda la masa se concentran en el pequeño núcleo, y los electrones cargados negativamente rodean al núcleo. El número atómico es el número de protones en el núcleo; existe un número idéntico de electrones por fuera del núcleo.

B.3 Neutrones

Los avances tecnológicos en la electrónica a principios del siglo XX condujeron a la invención del **espectrómetro de masas,** un instrumento para determinar la masa de un átomo (fig. B.11). Los espectrómetros de masas se describen más detalladamente en la técnica 5 luego del capítulo 18.

Imagine que se está utilizando uno de los primeros espectrómetros de masas. Primero, se extrae todo el aire del instrumento. Luego se introduce un elemento gaseoso (por ejemplo, neón) o el vapor de un elemento líquido o sólido (tal como mercurio o cinc) dentro de la cámara de ionización. En esta cámara, los átomos del gas o del vapor se exponen a un haz de electrones que se mueven rápidamente. Cuando uno de los electrones acelerados choca con un átomo, desprende otro electrón fuera del átomo, dejando de esta manera al átomo con una carga positiva. En otras palabras, la colisión origina un **ión positivo,** un átomo con una carga eléctrica positiva. Los iones positivos son acelerados fuera de la cámara por un fuerte campo eléctrico aplicado entre dos placas metálicas. Las velocidades alcanzadas por los iones dependen de sus masas: los iones más livianos alcanzan velocidades mayores que los más pesados.

Cada ión acelerado pasa entre los polos de un electroimán. El campo magnético desvía las trayectorias de los iones en función sus masas, su velocidad y la fuerza del campo. Cuando un ión llega al detector produce una señal. El instrumento combina las señales en un **espectro de masas,** un gráfico de la señal del detector en función del campo magnético. Las posiciones de los picos señalan las masas de los iones y sus alturas indican las cantidades relativas de los iones de distintas masas.

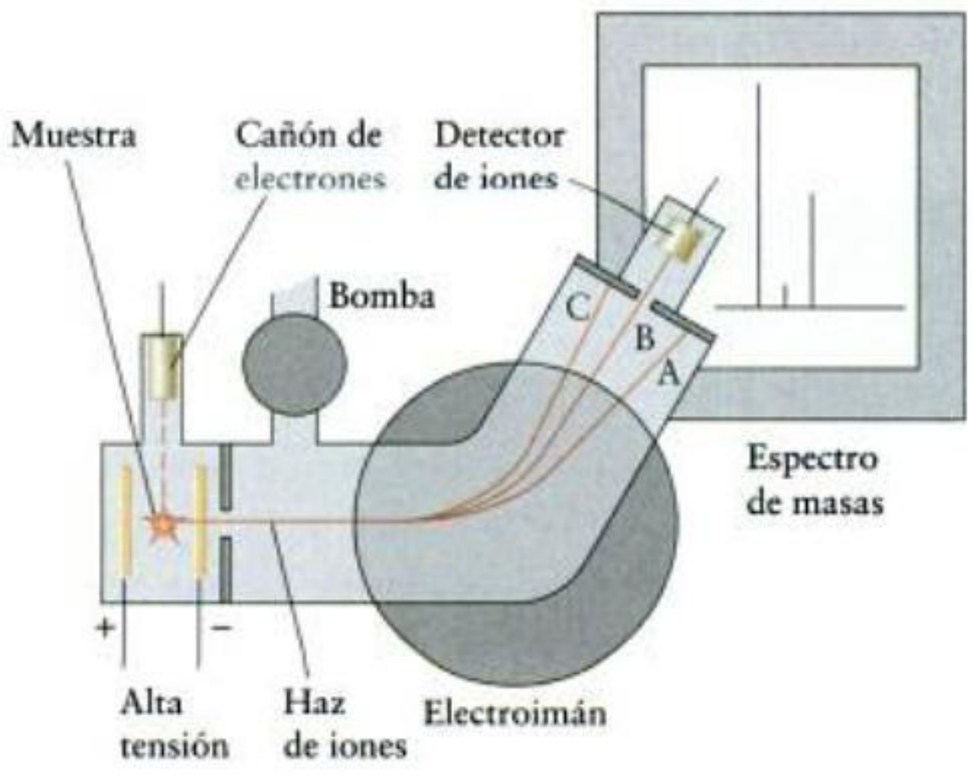


FIGURA B.11 El espectrómetro de masas se emplea para medir las masas de los átomos. A medida que cambia la fuerza del campo magnético, la trayectoria de los iones acelerados se desvía de A a C. Cuando la trayectoria se encuentra en B, el detector de iones envía una señal al registrador. La masa del ión es proporcional a la fuerza del campo magnético necesaria para mover el haz hacia su posición inicial.

FUNDAMENTOS
Copyrighted material

La espectrometría de masas ha sido utilizada para determinar las masas de los átomos de todos los elementos. Por ejemplo, se sabe actualmente que la masa de un átomo de hidrógeno es $1{,}67 \times 10^{-27}$ kg y que la del átomo de carbono es $1{,}99 \times 10^{-26}$ kg. Incluso los átomos más pesados tienen masas de solo alrededor de 5×10^{-25} kg. Una vez conocida la masa de un átomo individual, se puede determinar la cantidad de dichos átomos en una masa dada de un elemento simplemente dividiendo la masa de la muestra sobre la masa de un átomo.

EJEMPLO B.1 Ejercicio de muestra: cálculo del número de átomos en una muestra

¿Cuántos átomos hay en una muestra de carbono de masa 10,0 g?

SOLUCIÓN Para calcular el número de átomos en la muestra, se divide la masa de la muestra sobre la masa de un átomo de carbono, $1{,}99 \times 10^{-26}$ kg:

$$\text{Número de átomos de C} = \frac{\text{masa de la muestra}}{\text{masa de un átomo}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{kg}}{1{,}99 \times 10^{-26}\ \text{kg}} = 5{,}03 \times 10^{23}$$

Nótese cómo se convirtió la masa de la muestra en las mismas unidades (kilogramos) que se utilizaron para la masa del átomo. Nótese también cómo incluso una pequeña muestra de una sustancia contiene un gran número de átomos.

AUTOEVALUACIÓN B.1A La masa de un átomo de hierro es $9{,}29 \times 10^{-26}$ kg. ¿Cuántos átomos de hierro están presentes en un imán de hierro de masa 25,0 g?

[*Respuesta:* $2{,}69 \times 10^{23}$]

AUTOEVALUACIÓN B.1B Un minero que separa oro en un arroyo de Alaska recoge 12,3 g de los delicados trozos de oro conocidos como "polvo de oro." La masa de un átomo de oro es $3{,}27 \times 10^{-25}$ kg. ¿Cuántos átomos de oro recogió el minero?

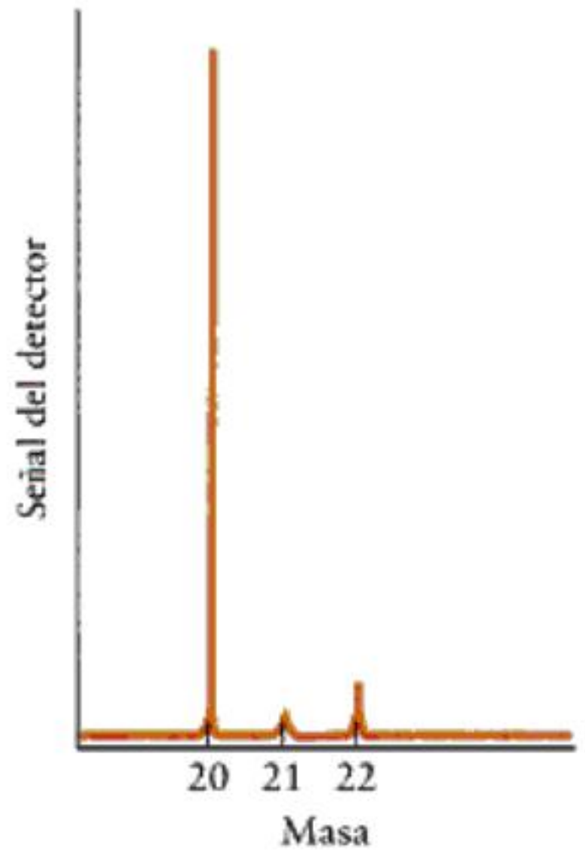


FIGURA B.12 Espectro de masas del neón. La ubicación de los picos indica las masas relativas de los átomos y las intensidades indican la cantidad relativa de átomos de cada masa.

Como sucede frecuentemente en la ciencia, una técnica de medición nueva y más precisa condujo a un descubrimiento importante. Cuando los científicos usaron por primera vez los espectrómetros de masas en la misma forma que se ha descrito, encontraron que la masa de un átomo no es proporcional al número de protones: a medida que el número de protones aumenta, la masa de un átomo de un elemento aumenta más rápidamente. Ellos también encontraron –para su sorpresa– que no todos los átomos de un único elemento tienen la misma masa. En una muestra de neón completamente puro, por ejemplo, la mayoría de los átomos posee una masa de $3{,}32 \times 10^{-26}$ kg, que es alrededor de 20 veces superior a la masa de un átomo de hidrógeno. Sin embargo, algunos átomos de neón son aproximadamente 22 veces más pesados que el hidrógeno. Otros átomos son alrededor de 21 veces más pesados (fig. B.12). Los tres tipos de átomos poseen el mismo número atómico; por lo cual son, sin duda alguna, átomos de neón.

La observación de las diferencias de masa entre los átomos de un mismo elemento ayudó a los científicos a perfeccionar aún más el modelo nuclear. Ellos advirtieron que un núcleo atómico debía contener otras partículas subatómicas distintas de los protones y propusieron que también contenía partículas eléctricamente neutras denominadas **neutrones** (simbolizadas como n). Dado que los neutrones no tienen carga eléctrica, su presencia no afecta la carga nuclear ni el número de electrones del átomo. Sin embargo, contribuyen a aumentar la masa del núcleo en forma sustancial, por lo que cantidades diferentes de neutrones en un núcleo dan origen a átomos de masas diferentes, a pesar de que los átomos pertenezcan al mismo elemento. Como puede verse en el cuadro B.1, los neutrones y los protones son muy similares excepto por su carga; se conocen conjuntamente como **nucleones**.

Se puede resumir ahora el modelo nuclear del átomo:

1. Los átomos están compuestos por partículas subatómicas denominadas electrones, protones y neutrones.
2. Los protones y los neutrones forman un cuerpo central diminuto y denso denominado núcleo del átomo.
3. Los electrones se distribuyen en el espacio alrededor del núcleo.

Casi toda la masa de un átomo está localizada en el minúsculo núcleo, el cual posee un diámetro de solo alrededor de una cienmilésima parte del átomo. De hecho, el núcleo

Copyrighted material

FIGURA B.13 Los núcleos de los diferentes isótopos del mismo elemento poseen el mismo número de protones pero distinto número de neutrones. Estos tres diagramas muestran la composición de los núcleos de los tres isótopos del neón. A esta escala, el átomo tendría aproximadamente 1 km de diámetro. Estos diagramas no pretenden mostrar cómo se distribuyen los protones y los neutrones dentro del núcleo.

de un átomo es tan denso que si una partícula del tamaño de un grano de arena fuera de la misma densidad ¡tendría una masa de 50 millones de toneladas! Semejantes densidades se encuentran en *estrellas de neutrones*, en las cuales todos los electrones de los átomos se hallan combinados con los protones, anulando sus cargas, de manera tal que la estrella consiste solo de neutrones y se asemeja a una única gota enorme de materia nuclear.

Los neutrones son partículas subatómicas sin carga con prácticamente la misma masa que los protones. Se localizan en los núcleos de los átomos.

B.4 Isótopos

El número total de protones y neutrones en un núcleo se denomina **número másico**, *A*, del átomo. Un núcleo de número másico *A* es alrededor de *A* veces más pesado que el átomo de hidrógeno, que posee un núcleo compuesto por un único protón. Por lo tanto, si se sabe que un átomo es un cierto número de veces más pesado que el átomo de hidrógeno, se puede inferir el número másico de dicho átomo. Por ejemplo, dado que la espectrometría de masas muestra que las tres variedades de los átomos de neón son 20, 21 y 22 veces más pesadas que el átomo de hidrógeno, se concluye que los números másicos de los tres tipos de átomos de neón son 20, 21 y 22. Debido a que para cada uno de ellos $Z = 10$, estos átomos de neón deben contener 10, 11 y 12 neutrones, respectivamente (fig. B.13).

Un nombre más apropiado para el número atómico es *número de nucleones*.

Los átomos con el mismo número atómico (correspondientes al mismo elemento) pero con diferentes números másicos se denominan **isótopos** del elemento. Todos los isótopos de un elemento tienen exactamente el mismo número atómico; por lo tanto tienen el mismo número de protones y de electrones. Un isótopo se indica escribiendo su número másico luego del nombre del elemento, tal como en neón 20, neón 21 y neón 22. Su símbolo se obtiene escribiendo el número másico como superíndice a la izquierda del símbolo químico del elemento, tal como en ^{20}Ne, ^{21}Ne y ^{22}Ne. Ocasionalmente puede verse el número atómico incluido como subíndice abajo a la izquierda, como en el símbolo $^{22}_{10}$Ne empleado en la figura B.13.

El término *isótopo* proviene de las palabras griegas para "el mismo lugar".

Dado que los isótopos del mismo elemento poseen el mismo número de protones y el mismo número de electrones, tienen esencialmente las mismas propiedades químicas y físicas. Sin embargo, las diferencias de masa entre los isótopos de hidrógeno son comparables con las masas mismas, lo que conduce a diferencias apreciables en algunas propiedades físicas y a pequeñas variaciones en algunas de sus propiedades químicas. El hidrógeno posee tres isótopos (cuadro B.2). El más común (^{1}H) no posee neutrones, por lo que su núcleo es un protón único. Los otros dos isótopos son menos frecuentes pero, sin embargo, son tan

CUADRO B.2 Algunos isótopos de elementos comunes

Elemento	Símbolo	Número atómico, *Z*	Número másico, *A*	Abundancia (%)
hidrógeno	^{1}H	1	1	99,985
deuterio	^{2}H o D	1	2	0,015
tritio	^{3}H o T	1	3	—*
carbono 12	^{12}C	6	12	98,90
carbono 13	^{13}C	6	13	1,10
oxígeno 16	^{16}O	8	16	99,76

* Radiactivo, inestable.

Copyrighted material

importantes en química y en física nuclear que reciben nombres y símbolos especiales. Un isótopo (^{2}H) se denomina *deuterio* (D) y el otro (^{3}H) recibe el nombre de *tritio* (T).

AUTOEVALUACIÓN B.2A ¿Cuántos protones, neutrones y electrones están presentes en (a) un átomo de nitrógeno 15; (b) un átomo de hierro 56?

[***Respuesta:*** (a) 7, 8, 7; (b) 26, 30, 26]

AUTOEVALUACIÓN B.2B ¿Cuántos protones, neutrones y electrones están presentes en (a) un átomo de oxígeno 16; (b) un átomo de uranio 236?

Los isótopos de un elemento poseen el mismo número atómico pero diferentes números másicos. Sus núcleos tienen el mismo número de protones pero diferentes números de neutrones.

B.5 Organización de los elementos

La historia del descubrimiento de las relaciones periódicas por Dmitri Mendeleev puede encontrarse en el recuadro 1.2.

En algunas versiones de la tabla periódica, usted verá una notación diferente para los grupos, con los gases nobles correspondiendo al Grupo VIII, VIIIA u VIIIB. Estas alternativas se indican en la tabla impresa dentro de la portada anterior. En este libro se muestran tanto los números arábigos como los romanos, tal como en 18/VIII, para los Grupos 13 a 18.

En algunas versiones de la tabla periódica, los lantánidos empiezan con el cerio (elemento 58) y los actínidos empiezan con el torio (elemento 90).

Existen más de 100 elementos, y a primera vista la perspectiva de estudiar sus propiedades puede parecer abrumadora. La tarea se hace mucho más simple –y más interesante– mediante uno de los descubrimientos más importantes en la historia de la química. Los químicos descubrieron que cuando los elementos se clasifican según su número atómico y se ordenan en filas de cierta longitud, forman familias que presentan tendencias regulares en sus propiedades. La disposición de los elementos que muestra las relaciones en las familias de estos se denomina **tabla periódica** (está impresa dentro de la portada anterior de este libro y repetida en forma esquemática en la figura B.14).

Las columnas verticales de la tabla periódica se denominan **grupos**. Estos grupos identifican las principales familias de los elementos. Las columnas más altas (Grupos 1, 2 y 13/III a 18/VIII) reciben el nombre de **grupos principales** de la tabla. Las filas horizontales se denominan **periodos** y están numeradas de arriba hacia abajo. Las cuatro regiones rectangulares de la tabla periódica reciben el nombre de **bloques** y, por razones relacionadas con la estructura atómica (sección 1.13), están rotuladas como *s*, *p*, *d* y *f*. Los miembros del bloque *d*, con la excepción de los elementos del Grupo 12 (el grupo del cinc) se denominan **metales de transición**. Como se verá más adelante, estos elementos poseen un carácter de transición entre los metales fuertemente reactivos del bloque *s* y los metales menos reactivos a la izquierda del bloque *p*. Los miembros del bloque *f*, que se muestra debajo de la tabla principal (para ahorrar espacio), son los **metales de transición interna**. La fila superior de este bloque, que empieza con el lantano (elemento 57) en el Periodo 6, está compuesta por los **lantanoides** (es más frecuente y tradicional el nombre, "lantánidos"), y la fila inferior,

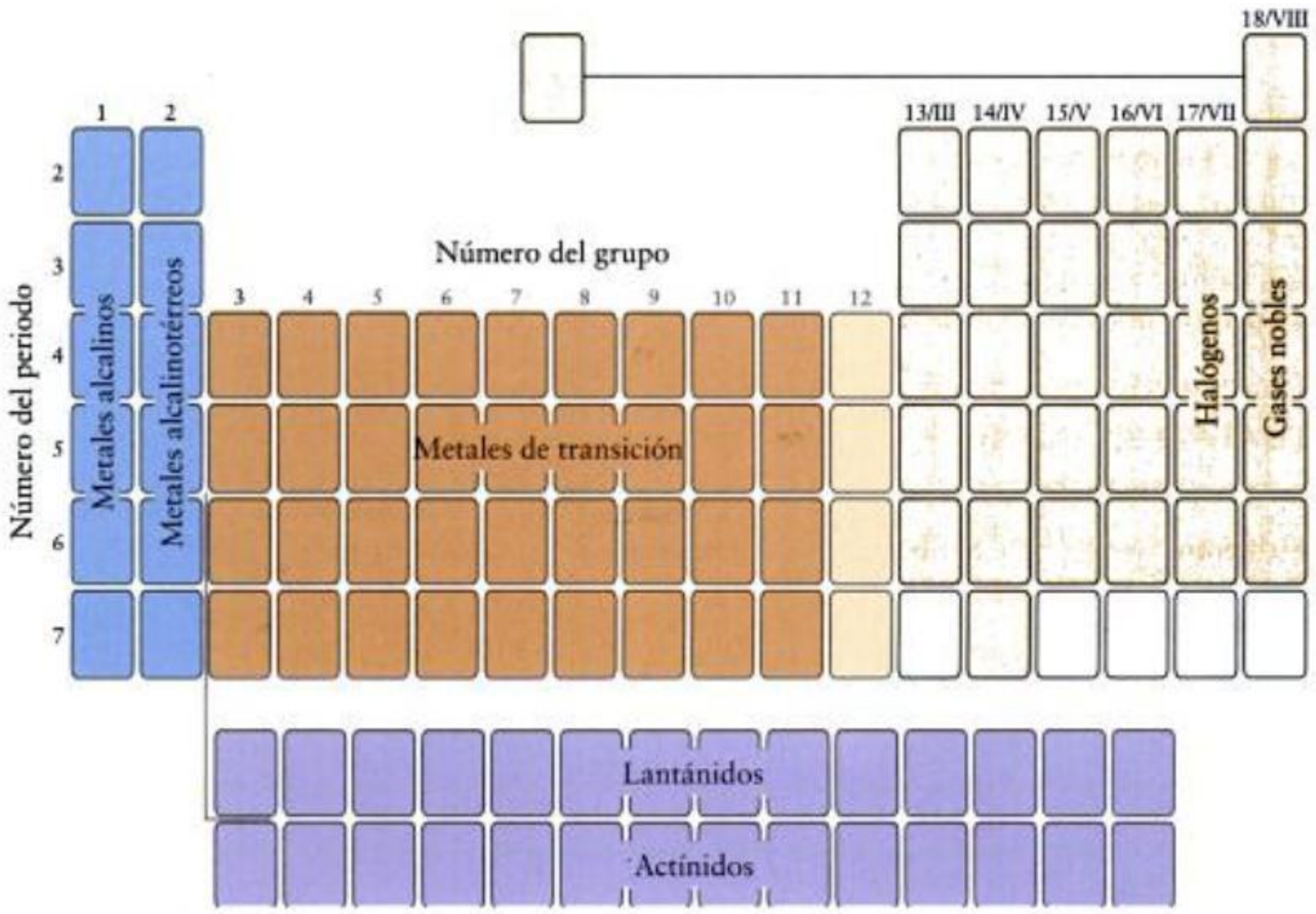


FIGURA B.14 Estructura de la tabla periódica con los nombres de algunas regiones y grupos. Los grupos son las columnas, numeradas de 1 a 18. Los periodos son las filas, numeradas de 1 a 7 (el Periodo 1 corresponde a la fila superior –hidrógeno y helio– y no está numerado en la figura). Los elementos de los grupos principales son aquellos de los Grupos 1, 2 y 13 a 18, junto con el hidrógeno. Algunas versiones de la tabla utilizan diferentes notaciones para los grupos, tal como en los Grupos III a VIII que se muestran aquí. En este libro se emplean ambas notaciones para los Grupos 13 a 18.

Herramienta: Periodic table

Enlace multimedia

Copyrighted material

FIGURA B.15 Los metales alcalinos reaccionan con el agua produciendo hidrógeno gaseoso y calor. El potasio, como se muestra aquí, reacciona vigorosamente, produciendo tanto calor que el hidrógeno formado se enciende.

Enlace multimedia
Video: Figure B.15 Reactions of sodium and water

que empieza con el actinio (elemento 89) en el Periodo 7, está compuesta por los **actinoides** (más comúnmente, "actínidos").

Algunos de los grupos principales reciben nombres especiales. Los elementos del Grupo 1 se denominan **metales alcalinos**. Todos ellos son metales blandos y brillantes que funden a bajas temperaturas. Todos ellos producen hidrógeno cuando entran en contacto con el agua (fig. B.15): el litio suavemente, pero con mayor violencia hacia abajo en el grupo. Los elementos calcio (Ca), estroncio (Sr) y bario (Ba) del Grupo 2 se denominan **metales alcalinotérreos**, pero el término se extiende a menudo a todos los miembros del grupo. Los metales del Grupo 2 tienen varias propiedades en común con los metales del Grupo 1, pero sus reacciones son menos vigorosas.

En el extremo derecho de la tabla, en el Grupo 18/VIII, están los elementos conocidos como **gases nobles**. Se denominan así porque se combinan con muy pocos elementos, son químicamente inactivos. De hecho, hasta la década de 1960, eran llamados "gases inertes" porque se creía que no se combinaban con ningún elemento. Todos los elementos del Grupo 18/VIII son gases incoloros e inodoros. Al lado de los gases nobles se encuentran los **halógenos** del Grupo 17/VII. Muchas de las propiedades de los halógenos varían en una manera regular desde el flúor (F) pasando por el cloro (Cl) y el bromo (Br) hasta el yodo (I). El flúor, por ejemplo, es un gas amarillo muy pálido, casi incoloro, el cloro es un gas verde amarillento, el bromo es un líquido marrón rojizo y el yodo es un sólido negro purpúreo (fig. B.16).

A la cabeza de la tabla periódica, solo, está el hidrógeno. Algunas tablas ubican al hidrógeno en el Grupo 1, otras lo ubican en el Grupo 17/VII y aún otras lo ubican en ambos grupos. Aquí se lo trata como un elemento muy especial y no se lo ubica en ninguno de los grupos.

Los elementos se clasifican como metales, no metales y metaloides:

Un **metal** conduce la electricidad, posee brillo y es maleable y dúctil.

Un **no metal** no conduce la electricidad y no es maleable ni dúctil.

Un **metaloide** posee la apariencia y algunas propiedades de un metal pero se comporta químicamente como un no metal. Una sustancia "maleable" (del término latino para "martillo") es aquella que puede reducirse a finas láminas (fig. B.17). Una sustancia "dúctil" (de la palabra latina para "alargable") es aquella que puede estirarse para formar alambres. El cobre, por ejemplo, es un metal. Conduce la electricidad, adquiere brillo cuando se lo pule y es maleable. Es tan dúctil que puede estirarse para formar cables eléctricos. El azufre, por el contrario, es un no metal. Este sólido amarillo y quebradizo no conduce la electricidad, al golpearlo no se originan finas láminas y no se forman alambres por estiramiento. Las diferencias entre metales y metaloides y entre metaloides y no metales no son demasiado precisas (y no siempre se hacen), pero frecuentemente se consideran metaloides los siete elementos que se muestran en la figura B.18 sobre una banda diagonal entre los metales a la izquierda y los no metales a la derecha.

La tabla periódica es una síntesis sumamente útil de las propiedades de los elementos. Incluso si nunca se hubiera escuchado hablar del osmio (Os), se puede echar un vistazo a la tabla periódica y ver que es un metal porque se ubica a la izquierda de los metaloides (todos los elementos del bloque *d* son metales). De forma similar, aún cuando los químicos no hayan investigado las reacciones del radón (Rn) –es un gas peligrosamente radiactivo– se puede esperar que sea semejante a los otros gases nobles, particularmente a su vecino inmediato en el Grupo 18/VIII, el xenón (Xe), y que forme muy pocos compuestos. A medida que avance en este libro y se encuentre con elementos nuevos, es una buena idea refe-

FIGURA B.16 Los halógenos son elementos coloreados. De izquierda a derecha, el cloro es un gas verde amarillento, el bromo es un líquido marrón rojizo (su vapor llena el matraz) y el yodo es un sólido oscuro, negro purpúreo (nótense los pequeños cristales).

FIGURA B.17 Todos los metales pueden ser deformados. El oro puede transformarse en una lámina tan delgada que la luz puede pasar a través de ella. Aquí, es posible observar la luz de una llama a través de la lámina de oro.

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

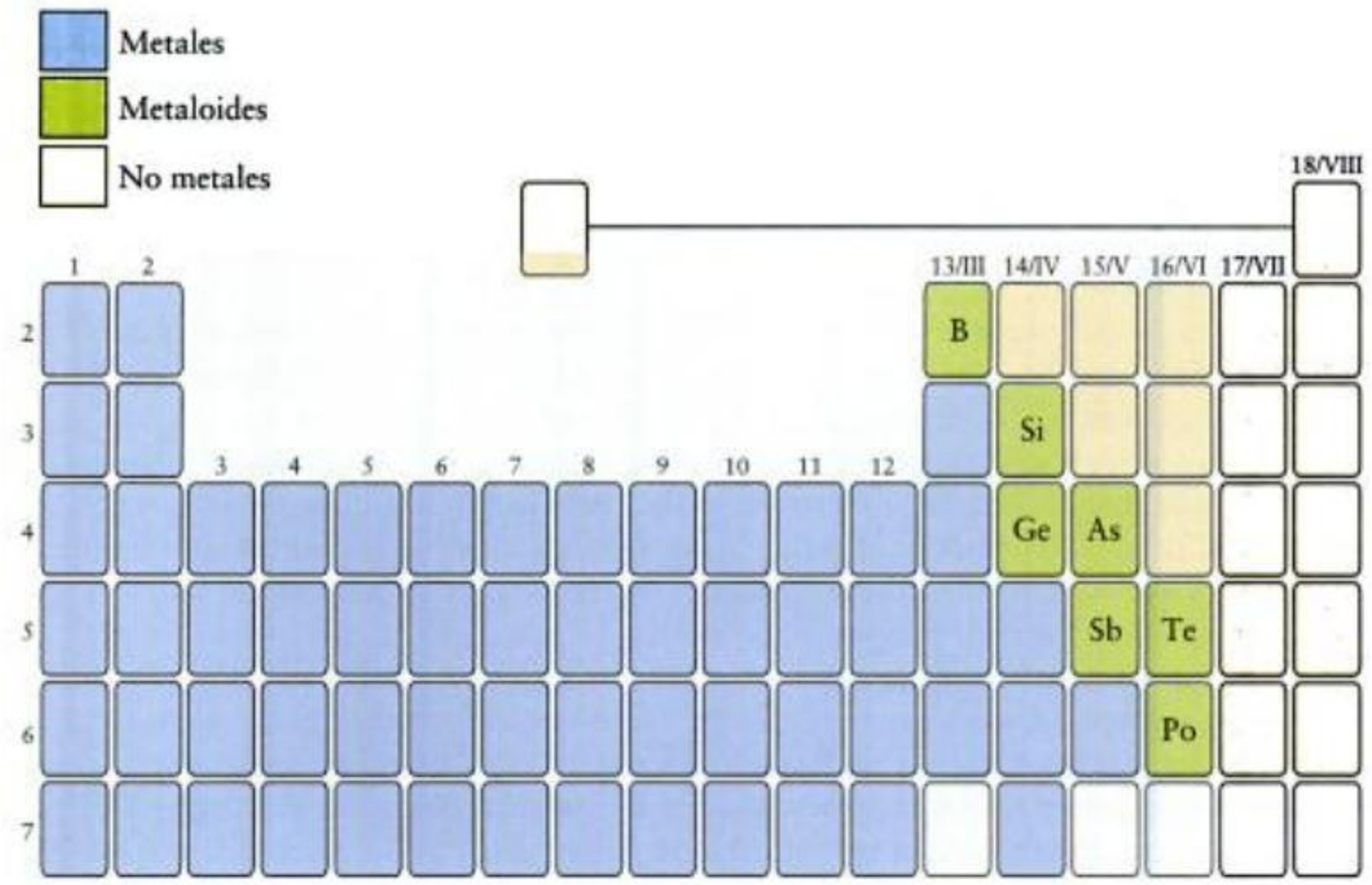


FIGURA B.18 Localización de los siete elementos considerados generalmente metaloides: estos elementos tienen características tanto de los metales como de los no metales. Otros elementos, en especial el berilio y el bismuto, se incluyen a veces dentro de la clasificación. El boro (B), a pesar de no presentar la apariencia de un metal, se incluye porque se asemeja químicamente al silicio (Si).

rirse a la tabla periódica, identificar los vecinos de esos elementos y tratar de predecir sus propiedades.

La tabla periódica es una disposición de los elementos que refleja las relaciones en las familias de éstos; los miembros del mismo grupo muestran típicamente una variación gradual en sus propiedades.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

- ❑ 1 Describir la estructura de un átomo.
- ❑ 2 Hallar el número de átomos en una masa dada de un elemento (ejemplo B.1).
- ❑ 3 Hallar el número de neutrones, protones y electrones en un isótopo (autoevaluación B.2).
- ❑ 4 Describir la organización de la tabla periódica y las características de los elementos en sus diferentes regiones.

EJERCICIOS

B.1 La masa de un átomo de berilio es $1{,}50 \times 10^{-26}$ kg. ¿Cuántos átomos de berilio están presentes en una lámina de berilio de masa 0,210 g que se utiliza como visor en un tubo de rayos X?

B.2 (a) ¿Qué parte de la hipótesis atómica de Dalton ha sido refutada por experimentos? (b) Resuma la evidencia que refuta dicha hipótesis.

B.3 Cuando J. J. Thomson realizó sus experimentos sobre rayos catódicos, la naturaleza del electrón estaba en duda. Algunos lo consideraban como una forma de radiación, como la luz; otros creían que el electrón era una partícula. Algunas de las observaciones realizadas sobre los rayos catódicos fueron utilizadas para apoyar un criterio o el otro. Demuestre cómo cada una de las siguientes propiedades de los rayos catódicos respalda el modelo ondulatorio o el modelo de partícula del electrón. (a) Los electrones pasan a través de láminas de metal. (b) Ellos se mueven a velocidades menores que la de la luz. (c) Si un objeto es ubicado en su trayectoria, proyectan una sombra. (d) Su trayectoria es desviada cuando son forzados a desplazarse entre dos placas cargadas eléctricamente.

B.4 J. J. Thomson se refirió originalmente a los rayos producidos en su aparato (fig. B.5) como a "rayos canales". El rayo canal es desviado dentro de la región entre los polos de un imán y choca con la pantalla de fósforo. El cociente q/m (donde q es la carga y m es la masa) de las partículas que forman el rayo canal resulta ser de $2{,}410 \times 10^{-7}$ C·kg^{-1}. El cátodo y el ánodo del aparato están hechos de litio y el tubo contiene helio. Utilice la información de la portada posterior para identificar las partículas (y su carga) que forman los rayos canales. Explique su razonamiento.

B.5 Millikan midió la carga del electrón en *unidades electrostáticas*, ues. Los datos que recogió incluyeron la siguiente serie de cargas sobre las gotas de aceite: $9{,}60 \times 10^{-10}$ ues, $1{,}92 \times 10^{-9}$ ues, $2{,}40 \times 10^{-9}$ ues, $2{,}88 \times 10^{-9}$ ues y $4{,}80 \times 10^{-9}$ ues. (a) A partir de esta serie, halle la carga probable del electrón en unidades electrostáticas. (b) Prediga el número de electrones sobre una gota de aceite de carga $6{,}72 \times 10^{-9}$ ues.

B.6 Indique el número de protones, neutrones y electrones de un átomo de (a) deuterio, ^{2}H; (b) ^{127}I; (c) nitrógeno 15; d) ^{209}Bi.

B.7 Indique el número de protones, neutrones y electrones de un átomo de (a) boro 11; (b) ^{10}B; (c) fósforo 31; d) ^{238}U.

B.8 Identifique el isótopo que posee los átomos con (a) 104 neutrones, 71 protones y 71 electrones; (b) 68 neutrones, 50

Copyrighted material

protones y 50 electrones; (c) 3 neutrones, 3 protones y 3 electrones.

B.9 Identifique el isótopo que posee los átomos con (a) 117 neutrones, 77 protones y 77 electrones; (b) 12 neutrones, 10 protones y 10 electrones; (c) 28 neutrones, 23 protones y 23 electrones.

B.10 (a) ¿Qué características tienen en común los átomos de carbono 12, carbono 13 y carbono 14? (b) ¿En qué se diferencian? (Considere los números y tipos de partículas subatómicas.)

B.11 (a) ¿Qué características tienen en común los átomos de argón 40, potasio 40 y calcio 40? (b) ¿En qué se diferencian? (Considere los números y tipos de partículas subatómicas.)

B.12 (a) ¿Qué características tienen en común los átomos de manganeso 55, hierro 56 y níquel 58? (b) ¿En qué se diferencian? (Considere los números y tipos de partículas subatómicas.)

B.13 La molécula de bromo, Br_2, contiene dos átomos de bromo. Un espectro de masas de los iones moleculares formados mostró tres picos de Br_2^+, con números másicos de 158, 160 y 162. Utilice esta información para determinar qué isótopos del bromo existen en la naturaleza.

B.14 (a) Determine el número total de protones, neutrones y electrones de una molécula de amoníaco, NH_3. (b) ¿Cuál es la masa total de protones, de neutrones y de electrones en una molécula de amoníaco? (Calcule tres masas.)

B.15 Determine la fracción de la masa total de un átomo de ^{56}Fe que corresponde a (a) neutrones; (b) protones; (c) electrones. (d) ¿Cuál es la masa de protones en un automóvil de masa 1,000 t? Asuma que la masa total del vehículo corresponde a ^{56}Fe.

B.16 Nombre cada uno de los siguientes elementos: (a) Si; (b) Sr; (c) Sn; (d) Sb. Indique los números de los grupos de la tabla periódica. Identifique a cada uno como un metal, un no metal o un metaloide.

B.17 Nombre cada uno de los siguientes elementos: (a) Rb; (b) Ra; (c) Ru; (d) Rn. Indique los números de los grupos de la tabla periódica. Identifique a cada uno como un metal, un no metal o un metaloide.

B.18 Escriba el símbolo químico de (a) plata; (b) germanio; (c) criptón. Clasifique a cada uno como un metal, un no metal o un metaloide.

B.19 Escriba el símbolo químico de (a) osmio; (b) talio; (c) astato. Clasifique a cada uno como un metal, un no metal o un metaloide.

B.20 Enumere los nombres, símbolos químicos y números atómicos de los metales alcalinos. Caracterice sus reacciones con el agua y describa su tendencia en los puntos de fusión.

B.21 Enumere los nombres, símbolos químicos y números atómicos de los halógenos. Identifique el estado físico normal de cada uno.

B.22 Enuncie tres propiedades físicas típicas de (a) metales; (b) no metales.

B.23 Identifique el bloque al que corresponde cada uno de los siguientes elementos: (a) circonio; (b) Sr; (c) Kr; (d) oro; (e) plomo; (f) Fe.

C COMPUESTOS

El pequeño número de elementos que forman nuestro mundo se combina para producir materia en una variedad de formas que parece ilimitada. Solo tenemos que mirar la vegetación, los animales, los paisajes, las telas, los materiales de construcción y otras cosas a nuestro alrededor para apreciar la hermosa variedad de materiales del mundo. Una parte de la química es el **análisis:** el descubrimiento de cuáles elementos se han combinado para formar una sustancia. Otro aspecto de la química es la **síntesis:** el proceso de combinación de elementos para producir compuestos o la conversión de un compuesto en otro. Si los elementos son el alfabeto de la química, entonces los compuestos son sus obras, sus poemas y sus novelas.

C.1 ¿Qué son los compuestos?
C.2 Moléculas y compuestos moleculares
C.3 Iones y compuestos iónicos

C.1 ¿Qué son los compuestos?

Un **compuesto** es una sustancia eléctricamente neutra que consiste en dos o más elementos diferentes con sus átomos presentes en una proporción definida. Un **compuesto binario** consiste solo en dos elementos. Por ejemplo, el agua es un compuesto binario de hidrógeno y oxígeno, con dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. Cualquiera sea el origen del agua, tiene exactamente la misma composición; es más, una sustancia con una relación diferente de átomos no podría ser agua. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) tiene un átomo de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. Los químicos dieron un gran paso cuando notaron por primera vez esta invariancia de la composición, debido a que indicaba un orden subyacente en la naturaleza. Ellos resumieron la observación como la **ley de la composición constante**. Esta ley fue importante en la búsqueda histórica de comprensión de la materia, dado que les sugirió a los químicos que los compuestos consistían en combinaciones específicas de átomos.

Los compuestos se clasifican como orgánicos o inorgánicos. Los **compuestos orgánicos** contienen el elemento carbono y por lo general también hidrógeno. Incluyen combustibles

Copyrighted material

FIGURA C.1 El azufre elemental se quema en el aire con una llama azul y produce el gas denso dióxido de azufre, un compuesto de azufre y oxígeno.

como metano y propano, azúcares como glucosa y sacarosa y la mayoría de los medicamentos. Millones de otras sustancias también son compuestos orgánicos y cada año se sintetizan, identifican e informan miles de otras nuevas. Estos compuestos se denominan orgánicos debido a que alguna vez se consideró, en forma incorrecta, que podrían ser formados solo por organismos vivos. Los **compuestos inorgánicos** son todos los otros compuestos; incluyen el agua, el sulfato de calcio, el amoníaco, la sílice, ácido clorhídrico y muchos más. Además, algunos compuestos muy simples de carbono, en particular el dióxido de carbono y los carbonatos, que incluyen la tiza (carbonato de calcio), son tratados como compuestos inorgánicos.

En un compuesto, los elementos no están simplemente mezclados. Sus átomos están, en realidad, unidos o *enlazados* entre sí de una manera específica. El resultado es una sustancia con propiedades químicas y físicas diferentes de las que tienen los elementos que la formaron. Por ejemplo, cuando el azufre se inflama en el aire, se combina con el oxígeno del aire para formar el compuesto dióxido de azufre. El azufre amarillo sólido y el gas inodoro oxígeno producen un gas incoloro, cáustico y venenoso (fig. C.1).

Los químicos encontraron que los átomos pueden unirse para formar moléculas o pueden estar presentes en compuestos como iones:

Una **molécula** es un grupo separado de átomos unidos en un ordenamiento específico.

Un **ión** es un átomo o una molécula con carga positiva o negativa.

Los enlaces se describen con más detalle en los capítulos 2 y 3.

El nombre *ión* proviene de la palabra griega *ion* que significa "que va", debido a que las partículas cargadas van hacia un electrodo cargado o se alejan de éste.

Los prefijos *cat–* y *an–* provienen de las palabras griegas que significan "abajo" y "arriba". Los iones con cargas opuestas se mueven en direcciones opuestas en un campo eléctrico.

Un ión con carga positiva se denomina **catión** y un ión con carga negativa se denomina **anión.** Por ejemplo, un átomo de sodio con carga positiva es un catión y se indica como Na^+; un átomo de cloro con carga negativa es un anión y se indica como Cl^-. Un ejemplo de un catión "poliatómico" (muchos átomos) es el ión amonio, NH_4^+ y un ejemplo de un anión poliatómico es el ión carbonato, CO_3^{2-}; nótese que este último tiene dos cargas negativas. Un **compuesto molecular** consiste en moléculas; un **compuesto iónico** consiste en iones. En general, los compuestos binarios de no metales son moleculares, mientras que los compuestos binarios formados por un metal y un no metal son iónicos. El agua (H_2O) es un ejemplo de un compuesto binario molecular y el cloruro de sodio (NaCl) es un ejemplo de un compuesto binario iónico. Como veremos, estos dos tipos de compuestos tienen propiedades características y el hecho de conocer el tipo de compuesto que estamos estudiando puede ser la fuente de la comprensión de sus propiedades.

Los compuestos son combinaciones de elementos en las cuales los átomos de los diferentes elementos están presentes en una relación constante y característica. Un compuesto se clasifica como molecular si consiste en moléculas y como iónico si consiste en iones.

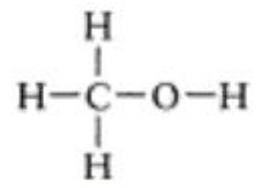
C.2 Moléculas y compuestos moleculares

La **fórmula química** de un compuesto representa su composición en términos de símbolos químicos. Los subíndices muestran los números de átomos de cada elemento presentes en la unidad más pequeña representativa del compuesto. En el caso de los compuestos moleculares, es frecuente dar la **fórmula molecular,** una fórmula química que muestra cuántos átomos de cada tipo de elemento están presentes en una molécula del compuesto. Por ejemplo, la fórmula molecular para el agua es H_2O: cada molécula contiene un átomo de O y dos átomos de H. La fórmula molecular para la estrona, una hormona sexual femenina, es $C_{18}H_{22}O_2$: cada molécula de estrona consiste en 18 átomos de C, 22 átomos de H y 2 átomos de O. La molécula de una hormona sexual masculina, la testosterona, difiere solo en unos pocos átomos: su fórmula molecular es $C_{19}H_{28}O_2$.

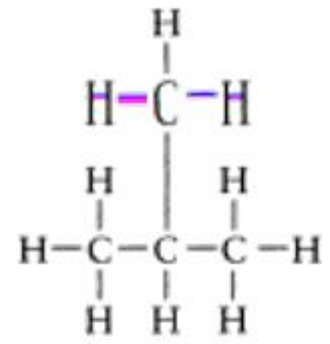
Algunos elementos también existen en la forma molecular. Salvo para el caso de los gases nobles, todos los elementos que son gases a las temperaturas ordinarias se encuentran como **moléculas diatómicas,** moléculas que consisten en dos átomos. Por ejemplo, las moléculas del gas hidrógeno contienen dos átomos de hidrógeno unidos y se representan como H_2. La forma más común de oxígeno consiste en moléculas diatómicas y se la conoce como dioxígeno, O_2. El azufre sólido existe como moléculas S_8 y fósforo como moléculas P_4. Todos los halógenos existen como moléculas diatómicas: F_2, Cl_2, Br_2 y I_2.

Copyrighted material

Una **fórmula estructural** indica el modo en que los átomos están enlazados. Por ejemplo, la fórmula molecular del metanol (alcohol de madera) es CH_4O y su fórmula estructural se muestra en (**1**): cada línea representa un enlace químico (el enlace entre dos átomos) y cada letra un átomo. Las fórmulas estructurales son muy claras, pero muy incómodas. Por eso, los químicos las condensan y las escriben, por ejemplo, CH_3OH para representar la estructura del metanol. Esta fórmula estructural "condensada" indica el agrupamiento de los átomos y resume la fórmula estructural completa. En la mayoría de los casos, las letras con subíndices representan átomos conectados al elemento precedente en la fórmula. Un grupo de átomos adheridos a otro átomo en la molécula se separa con paréntesis. Por ejemplo, el metilpropano (**2**) tiene un grupo *metilo* ($-CH_3$) adherido al átomo central en una cadena de tres átomos de carbono y la versión condensada de su fórmula estructural se escribe $CH_3CH(CH_3)CH_3$ o $HC(CH_3)_3$.



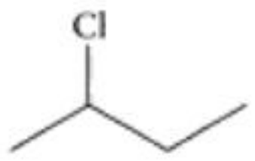
1 Metanol, CH_3OH



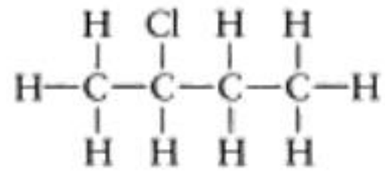
2 Metilpropano, $CH_3CH(CH_3)CH_3$

La riqueza de la química orgánica se debe en parte a que, si bien los átomos de carbono casi siempre forman cuatro enlaces, pueden formar cadenas y anillos de una variedad casi ilimitada. Otra fuente de su riqueza es que los átomos de carbono pueden estar unidos entre sí por diferentes clases de enlaces químicos. En el capítulo 2, veremos que los átomos pueden estar unidos por enlaces simples, indicados por una línea única (C—C); enlaces dobles, representados por una línea doble (C=C); y enlaces triples, representados por una línea triple (C≡C). Un átomo de carbono puede formar cuatro enlaces simples, dos enlaces dobles o cualquier combinación que produzca cuatro enlaces, como uno simple y uno triple.

Los químicos orgánicos encontraron un modo de dibujar estas estructuras moleculares potencialmente muy complejas de una manera muy simple, pero sin mostrar los átomos de C e H en forma explícita. Una **estructura lineal** representa una cadena de átomos de carbono mediante una línea en zigzag, donde cada línea corta indica un enlace y el extremo de cada línea representa un átomo de carbono. Los átomos distintos del C y del H se muestran por sus símbolos. Los enlaces dobles están representados por una línea doble y los enlaces triples por una línea triple. Dado que el carbono casi siempre forma cuatro enlaces en los compuestos orgánicos, no es necesario mostrar en forma explícita los enlaces C—H. Lo usual es llevar el número correcto de átomos del hidrógeno en forma mental: compare la estructura lineal de 2-clorobutano, $CH_3CHC_1CH_2CH_3$ (**3a**), con su forma estructural (**3b**). Las estructuras lineales tienen una utilidad particular en las moléculas complejas, como la testosterona (**4**). Se utilizan de modo ocasional en los primeros capítulos de este texto y se las explica con más detalle en el capítulo 18. Por ahora, solo se necesita saber que la estructura lineal es una demostración de la "conectividad" de una molécula, una representación de cuáles átomos son los que están unidos y por cuántos enlaces.

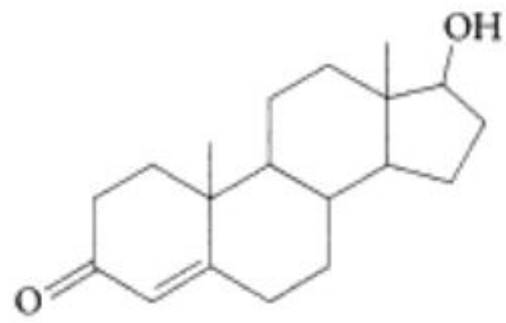


(a)



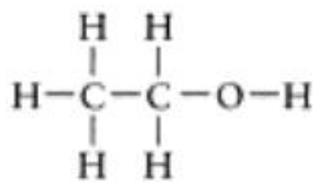
(b)

3 2-clorobutano, $CH_3CHClCH_2CH_3$



4 Testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$

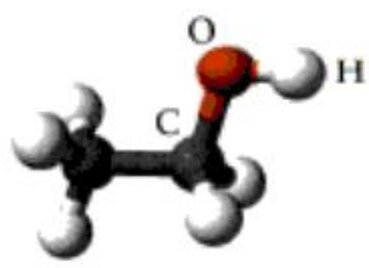
El siguiente aspecto más importante de un compuesto molecular es su forma. Las representaciones gráficas de moléculas que muestran con más precisión sus formas son los gráficos de las estructuras obtenidos con ordenadores. Un ejemplo es el **modelo de esferas interpenetradas** de una molécula de etanol (**5**) mostrado en (**6**). Los átomos están representados mediante esferas coloreadas (que no son los colores reales de los átomos) que encajan entre sí. Otra representación de la misma molécula, denominado **modelo de bolas y varillas** se muestra en (**7**). Cada esfera representa la ubicación de un átomo y las varillas representan los enlaces. Si bien esta clase de modelo no representa la forma molecular real así como lo hace el modelo de esferas interpenetradas, muestra con más claridad las longitudes y los ángulos de los enlaces. También es más fácil de dibujar y de interpretar.



5 Etanol, CH_3CH_2OH

6 Etanol, CH_3CH_2OH

Hay varias otras clases de imágenes que los químicos utilizan para representar la estructura molecular. Una **estructura de tubos** es como la estructura de bolas y varillas sin las esferas: los átomos diferentes están representados por colores distintos en los extremos del tubo que representa el enlace entre ellos (**8**). Las estructuras lineales (recordar **4**) son útiles para mostrar las estructuras de moléculas complicadas. Más complicadas que cualquiera de estas representaciones son las imágenes que muestran la distribución de los electrones en la molécula. Por ejemplo, la nube de electrones en (**9**), indica el modo en que los electrones están diseminados en la molécula de etanol: es un ejemplo de una **isosuperficie de densidad** y brinda un sentido muy real de la forma de la molécula (pero es difícil de interpretar en términos de la ubicación de los átomos). La estructura (**10**) muestra el mismo diagrama con la isosuperficie de densidad transparen-



7 Etanol, CH_3CH_2OH

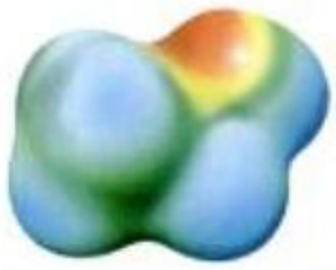
8 Etanol, CH_3CH_2OH

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

9 Isosuperficie de densidad de C_2H_5OH

10 Isosuperficie de densidad de C_2H_5OH



11 Superficie *elpot* de C_2H_5OH

te y la estructura tubular en su interior, lo cual ayuda a esclarecer la importancia de la isosuperficie. Por último, los químicos también necesitan conocer la distribución de la carga eléctrica en una molécula, debido a que la distribución afecta sus propiedades físicas y químicas. Para esto, algunas veces utilizan una **superficie de potencial electrostático** (una superficie "*elpot*"), en la cual se calcula la carga neta en cada punto de la isosuperficie de densidad y se representa mediante colores distintos (**11**). Un tinte azul indica que en ese punto la carga positiva debida a los núcleos pesa más que la carga negativa de los electrones; un color rojo indica lo opuesto.

La fórmula molecular muestra la composición de una molécula en términos de la cantidad de átomos de cada elemento presente.

C.3 Iones y compuestos iónicos

Si quisiéramos imaginar qué compuestos iónicos se asemejan, debiéramos visualizar una cantidad enorme de cationes y aniones apilados en una formación tridimensional regular. Los iones se unen por la atracción entre sus cargas opuestas. Por ejemplo, cada cristal de cloruro de sodio consiste en una disposición ordenada de una enorme cantidad de iones Na^+ y Cl^- alternados (fig. C.2). Cuando se toma una pizca de sal, cada cristal contiene más iones que estrellas hay en el universo visible.

El modelo nuclear del átomo explica con facilidad la existencia de iones **monoatómicos** (iones con un átomo solo). Cuando se elimina un electrón del átomo neutro, la carga de los electrones restantes ya no anula en su totalidad la carga positiva del núcleo (fig. C.3). Debido a que un electrón tiene una unidad de carga negativa, cada electrón eliminado de un átomo neutro deja atrás un catión con una unidad adicional de carga positiva. Por ejemplo, un catión sodio, Na^+, es un átomo de sodio que ha perdido un electrón. Cuando un átomo de calcio pierde dos electrones, se convierte en el ión calcio con una carga positiva doble, Ca^{2+}.

Cada electrón ganado por un átomo aumenta la carga negativa en una unidad (fig. C.4). Así, cuando un átomo de flúor gana un electrón, se convierte en el ión fluoruro con una carga negativa, F^-. Cuando un átomo de oxígeno gana dos electrones, se convierte en

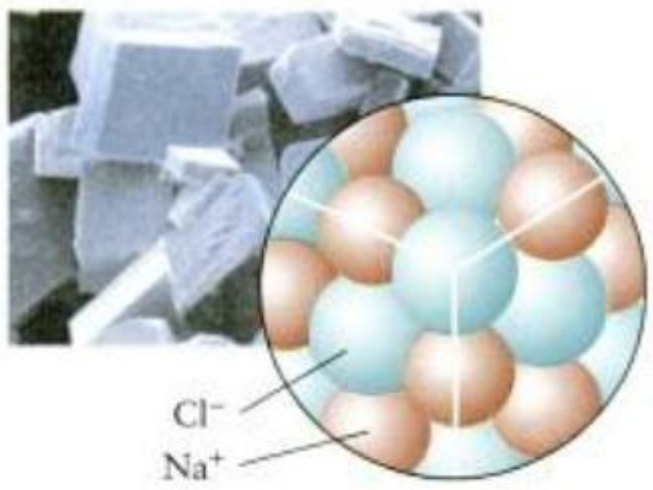


FIGURA C.2 Un sólido iónico consiste en una serie de cationes y aniones apilados juntos. Esta ilustración muestra la disposición de los cationes sodio (Na^+) y los aniones cloro (iones cloruro, Cl^-) en un cristal de cloruro de sodio (sal de mesa común). Las caras del cristal están donde terminan las pilas de iones.

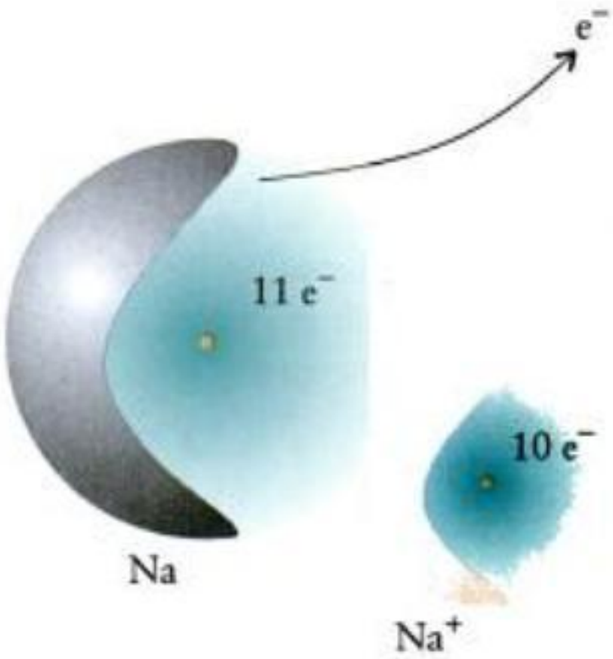


FIGURA C.3 Un átomo de sodio neutro (izquierda) consiste en un núcleo que contiene 11 protones y está rodeado por 11 electrones. Cuando se pierde 1 electrón, los 10 electrones restantes anulan solo 10 de las cargas de los protones y el ión resultante (derecha) tiene una carga global positiva.

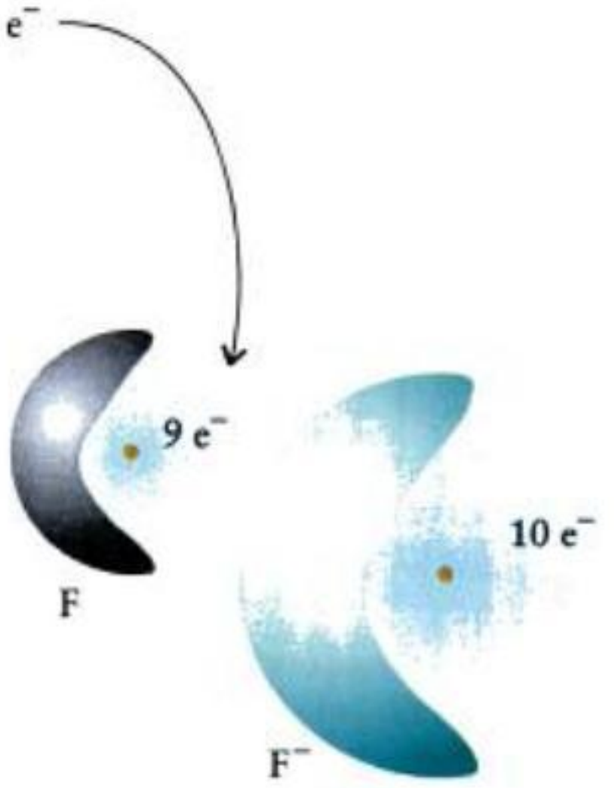


FIGURA C.4 Un átomo de flúor neutro (izquierda) consiste en un núcleo que contiene 9 protones y está rodeado por 9 electrones. Cuando el átomo gana 1 electrón, las cargas de los 9 protones anulan todas menos 1 de las 10 cargas de electrones y el ión resultante (derecha) tiene una carga global negativa.

Copyrighted material

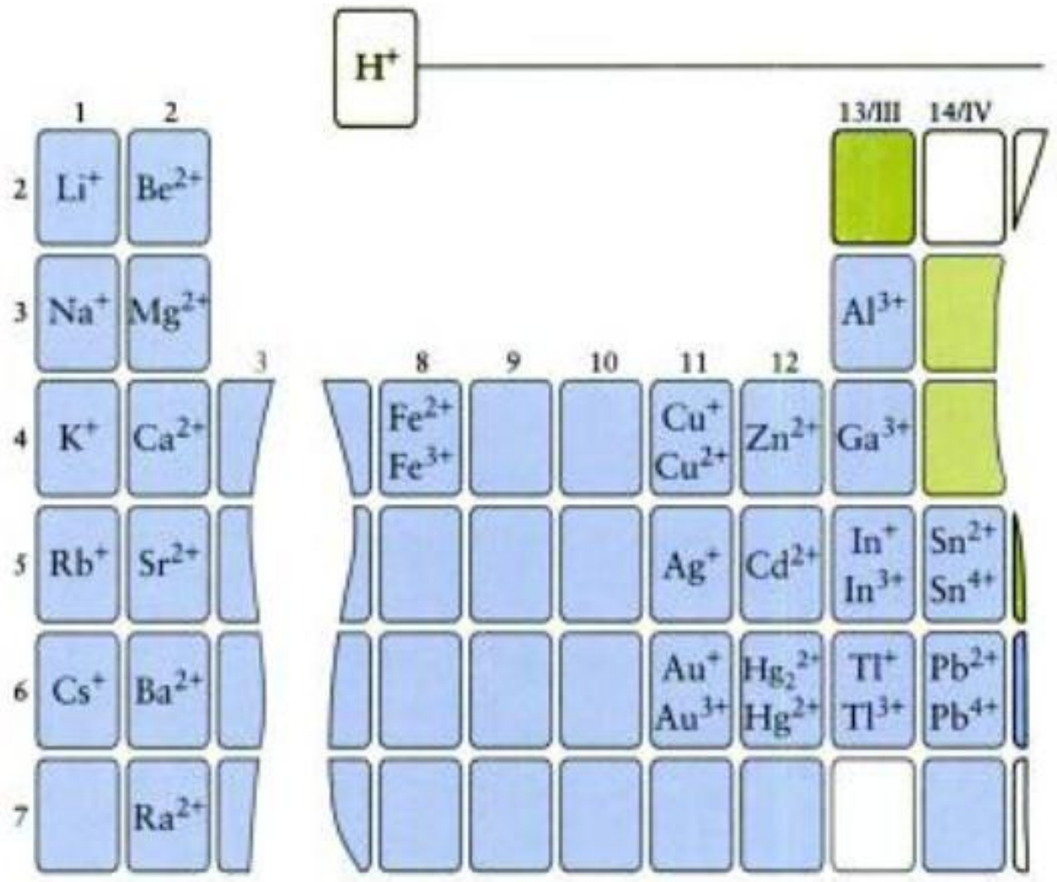


FIGURA C.5 Cationes típicos de una selección de elementos en la tabla periódica. Los metales de transición (grupos 3–11) forman una amplia variedad de cationes; acá solo se muestran unos pocos.

ión óxido con doble carga, O^{2-}. Cuando un átomo de nitrógeno gana tres electrones, se convierte en el ión nitruro con triple carga, N^{3-}.

La tabla periódica puede ayudarnos a decidir qué tipo de ión forma un elemento y cuál es la carga esperada para ese ión. Detalles más completos se proporcionan en los capítulos 1 y 2, pero ya se pueden apreciar algunas regularidades. Un patrón importante es que los elementos metálicos –situados hacia la izquierda de la tabla periódica– de manera típica forman cationes por pérdida de electrones, y que los elementos no metálicos –hacia la derecha de la tabla– tienen la característica de formar aniones mediante la ganancia de electrones. Por lo tanto, los metales alcalinos forman cationes y los halógenos forman aniones.

La figura C.5 muestra otro patrón en las cargas de iones. Por ejemplo, en los elementos de los Grupos 1 y 2, la carga del ión es igual al número del grupo. Por lo tanto, el cesio en el Grupo 1 forma iones Cs^+ y el bario en el Grupo 2 forma iones Ba^{2+}. La base de esta tendencia se aclarará en el capítulo 2. La figura C.5 también muestra que los átomos de elementos del bloque *d* y algunos de los metales más pesados de los grupos 13/III y 14/IV pueden formar cationes con cargas diferentes. Un átomo de hierro, por ejemplo, puede perder dos electrones para convertirse en Fe^{2+} o tres electrones para convertirse en Fe^{3+}. El cobre puede perder ya sea un electrón para formar Cu^+ o dos electrones para convertirse en Cu^{2+}. Más adelante se verá por qué algunos elementos forman cationes con cargas diferentes.

Algunos de los aniones presentes en compuestos se mencionan en la figura C.6. Se observa otro patrón emergente: un elemento del lado derecho de la tabla forma un anión con una carga negativa igual a la distancia de su grupo al del gas noble. El oxígeno está separado dos grupos de los gases nobles y forma el ión óxido, O^{2-}; fósforo, que está separado tres grupos, forma el ión fosfuro, P^{3-}. Específicamente, si el número del grupo del elemento es *N* (en el sistema 1 a 18), la carga de los aniones que él forma es $N - 18$.

El patrón de formación de iones de elementos de los grupos principales puede resumirse en una regla simple: hacia la izquierda o hacia la derecha de la tabla periódica, *los átomos pierden o ganan electrones hasta que igualan el número de electrones del átomo del gas noble más cercano*. Por lo tanto, el magnesio pierde dos electrones y se convierte en Mg^{2+}, que tiene el mismo número de electrones que un átomo de neón. El selenio gana dos electrones y se convierte en Se^{2-}, que tiene el mismo número de electrones que el criptón. Descubriremos el origen de esta regla en la sección 2.3.

Los elementos metálicos típicamente forman cationes y los elementos no metálicos típicamente forman aniones; la carga de un ión monoatómico está relacionada con el grupo al cual pertenece el elemento en la tabla periódica.

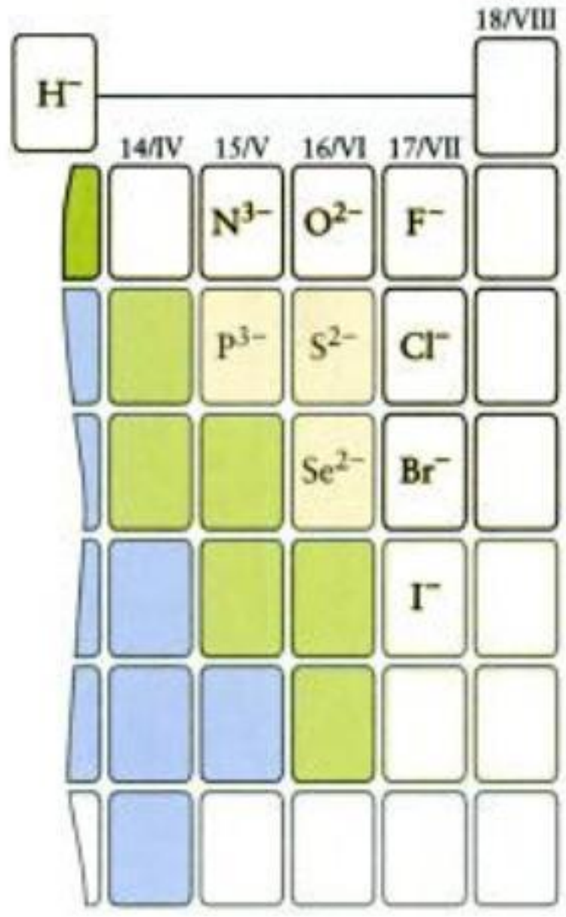


FIGURA C.6 Aniones monoatómicos típicos de una selección de elementos en la tabla periódica. Nótese como la carga en cada ión depende de su número de grupo. Solo los no metales forman aniones monoatómicos en condiciones habituales.

Copyrighted material

EJEMPLO C.1 Ejercicio de muestra: identificación de la carga probable de un ión monoatómico

¿Qué iones forman con más probabilidad (a) el nitrógeno y (b) el calcio?

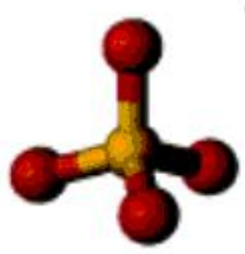
SOLUCIÓN (a) El nitrógeno (N) es un no metal; de modo que puede esperarse que forme un anión. Pertenece al grupo 15/V. Dado que 15 – 18 = –3, puede esperarse que forme el anión N^{3-}.(b) El calcio (Ca) es un metal y por eso tiende a formar cationes. Pertenece al grupo 2 y forma el catión Ca^{2+}, el ión calcio.

AUTOEVALUACIÓN C.1A ¿Qué iones probablemente formarán (a) el yodo y (b) el aluminio?

*[**Respuesta:** (a) Ión yoduro, I^-; (b) ión aluminio, Al^{3+}]*

AUTOEVALUACIÓN C.1B ¿Qué iones probablemente formarán el azufre y el potasio?

12 Ión carbonato, CO_3^{2-}



13 Ión fosfato, PO_4^{3-}

Muchos iones son **diatómicos**, lo que significa que consisten en dos átomos unidos, o **poliatómicos**, que significa que consisten en tres o más átomos unidos. En cada caso, los iones tienen una carga global positiva o negativa. Por ejemplo, el ión cianuro, CN^-, es diatómico y el ión amonio, NH_4^+, es poliatómico. Los aniones poliatómicos más comunes son los **oxoaniones**, aniones poliatómicos que contienen oxígeno. Incluyen los aniones carbonato, CO_3^{2-}, nitrato NO^{3-}, fosfato, PO_4^{3-} y sulfato, SO_4^{2-}. Un ión carbonato (**12**), por ejemplo, tiene tres átomos de O unidos a un átomo de C, con un adicional de dos electrones. De manera similar, el ión fosfato (**13**) consiste en cuatro átomos de O unidos a un átomo de P, con tres electrones adicionales. En el capítulo 2 se verá por qué algunas de estas estructuras se dibujan con dobles enlaces: por ahora, lo tomaremos como una manera de asegurarnos que cada átomo forma su número correcto de enlaces.

Las fórmulas de compuestos iónicos y compuestos moleculares difieren en significado. Cada cristal de cloruro de sodio tiene un número total de cationes y aniones diferente. No se puede especificar simplemente los números de iones presentes como la fórmula de este compuesto iónico, debido a que cada cristal podría tener una fórmula diferente y los subíndices podrían ser números enormes. Sin embargo, la relación del número de cationes al número de aniones es el mismo en todos los cristales y la fórmula química muestra esta relación. En el cloruro de sodio, hay un ión Na^+ por cada ión Cl^-; de modo que su fórmula es NaCl. El cloruro de sodio es un ejemplo de un **compuesto iónico binario**, un compuesto formado por los iones de dos elementos. Otro compuesto binario, $CaCl_2$, está formado por iones Ca^{2+} y Cl^- en la relación 1:2, la cual es requerida para la neutralidad eléctrica.

Las fórmulas de compuestos que contienen iones poliatómicos siguen reglas similares. En el carbonato de sodio, hay dos iones Na^+ (sodio) por ión CO_3^{2-} (carbonato); de modo que su fórmula es Na_2CO_3. Cuando se agrega un subíndice a un ión poliatómico, el ión se escribe dentro de paréntesis, como en $(NH_4)_2SO_4$, donde $(NH_4)_2$ significa que hay dos iones NH_4^+ (amonio) por cada ión SO_4^{2-} (sulfato) en el sulfato de amonio. En cada caso, los iones se combinan de un modo tal que las cargas positivas y negativas se anulan: *todos los compuestos en forma global son eléctricamente neutros.*

Grupos de iones, como Na^+Cl^-, existen en fase gaseosa, en cuyo caso se los suele denominar pares iónicos *más que moléculas.*

Por lo general no hablamos de una "molécula" de un compuesto iónico. Sin embargo, es útil poder referirnos a un grupo representativo de iones con el número de átomos dados por la fórmula. Este grupo de iones se denomina **fórmula unitaria**. Por ejemplo, la fórmula unitaria del cloruro de sodio, NaCl, consiste en un ión Na^+ y un ión Cl^- y la fórmula unitaria del sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, consiste en dos iones NH_4^+ y un ión SO_4^{2-}.

A menudo podemos decidir si una sustancia es un compuesto iónico o un compuesto molecular mediante la observación de su fórmula. Los compuesto moleculares binarios están formados por dos elementos no metálicos (como hidrógeno y oxígeno, los elementos del agua). Los compuestos iónicos están formados por la combinación de un elemento metálico con elementos no metálicos (como potasio, azufre y oxígeno, los elementos del sulfato de potasio, K_2SO_4). Los compuestos iónicos contienen un elemento metálico; las excepciones más importantes son los compuestos que contienen el ión amonio, como el nitrato de amonio, que son iónicos aun cuando los elementos presentes son no metálicos.

Copyrighted material

EJEMPLO C.2 Ejercicio de muestra: escritura de la fórmula probable de un compuesto iónico binario

Escribir la fórmula del compuesto iónico binario formado por magnesio y fósforo.

SOLUCIÓN Para predecir la fórmula de un compuesto iónico binario (formado por dos elementos, como magnesio y fósforo), es necesario conocer las cargas de los iones. Éstas se obtienen de las ubicaciones de los elementos en la tabla periódica. Por ejemplo, el magnesio está en el grupo 2; de modo que forma iones con carga +2. El fósforo está en el grupo 15/V y forma iones con carga 15 – 18 = –3. Dado que un compuesto es eléctricamente neutro, los iones deben combinarse de tal modo que sus cargas se anulan. Por lo tanto, se necesitan tres iones Mg^{2+} para producir una carga de +6 y dos iones P^{3-} para producir una carga de –6. En consecuencia, la fórmula del compuesto es Mg_3P_2.

AUTOEVALUACIÓN C.2A Escriba la fórmula del compuesto iónico binario formado por (a) calcio y cloro; (b) aluminio y oxígeno.

[*Respuesta:* (a) $CaCl_2$, (b) Al_2O_3]

AUTOEVALUACIÓN C.2B Escriba la fórmula del compuesto iónico binario formado por (a) litio y nitrógeno; (b) estroncio y bromo.

La fórmula química de un compuesto iónico muestra la relación de los números de átomos de cada elemento presente en una fórmula unitaria. La fórmula unitaria de un compuesto iónico es un grupo de iones con el mismo número de átomos de cada elemento como aparece en su fórmula.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

- ❑ 1 Distinguir entre moléculas, iones y átomos.
- ❑ 2 Identificar los compuestos como orgánicos o inorgánicos y como moleculares o iónicos.
- ❑ 3 Utilizar varias maneras de representación de las moléculas.
- ❑ 4 Predecir el anión o el catión que probablemente se forme de un elemento de un grupo principal (ejemplo C.1).
- ❑ 5 Interpretar las fórmulas químicas en referencia al número de cada tipo de átomo presente.
- ❑ 6 Predecir las fórmulas de compuestos binarios iónicos (ejemplo C.2).

EJERCICIOS

C.1 ¿Qué significa (a) un compuesto iónico y (b) un compuesto molecular? ¿Cuáles son las propiedades típicas de las dos clases de compuestos?

C.2 ¿Un elemento puede ser una sustancia molecular? Explique su respuesta.

C.3 El bergamol (también conocido como acetato de linalilo) es un compuesto aromático encontrado en los aceites de bergamota y lavanda. El bergamol contiene átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno en la relación 6:10:1. Cada una de sus moléculas tiene dos átomos de oxígeno. Escribir la fórmula química del bergamol.

C.4 El compuesto melamina se utiliza para fabricar ciertas clases de plásticos y resinas. La melamina contiene átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno en la relación 1:2:2. Cada una de sus moléculas tiene tres átomos de carbono. Escribir la fórmula química de la melamina.

C.5 Establezca si cada uno de los elementos siguientes forman con más probabilidad un catión o un anión y escriba la fórmula del ión que se forme con más probabilidad: (a) cesio; (b) yodo; (c) selenio; (d) calcio.

C.6 Establezca si cada uno de los elementos siguientes forma con más probabilidad un catión o un anión y escriba la fórmula del ión que se forme con más probabilidad: (a) azufre; (b) litio; (c) fósforo; (d) oxígeno.

C.7 ¿Cuántos protones, neutrones y electrones están presentes en (a) $^{4}He^{2+}$; (b) $^{15}N^{3-}$; (c) $^{127}I^{-}$; (d) $^{80}Se^{2-}$?

C.8 ¿Cuántos protones, neutrones y electrones están presentes en (a) $^{107}Ag^{+}$; (b) $^{140}Ce^{4+}$; (c) $^{17}O^{2-}$; (d) $^{40}Ca^{2+}$?

C.9 Escriba el símbolo del ión que tiene (a) 9 protones, 10 neutrones y 10 electrones; (b) 12 protones, 12 neutrones y 10 electrones; (c) 52 protones, 76 neutrones y 54 electrones; (d) 37 protones, 49 neutrones y 36 electrones.

C.10 Escriba el símbolo del ión que tiene (a) 11 protones, 13 neutrones y 10 electrones; (b) 13 protones, 14 neutrones y 10 electrones; (c) 34 protones, 45 neutrones y 36 electrones; (d) 24 protones, 28 neutrones y 22 electrones.

C.11 Escriba la fórmula de un compuesto formado por la combinación de (a) Al y Te; (b) Mg y O; (c) Na y S; (d) Rb y I.

C.12 Escriba la fórmula de un compuesto formado por la combinación de (a) Na y P; (b) Al y Cl; (c) Sr y F; (d) Li y Se.

Copyrighted material

C.13 Identifique las siguientes sustancias como elementos, compuestos moleculares o compuestos iónicos: (a) HCl; (b) S_8; (c) CoS; (d) Ar; (e) CS_2; (f) $SrBr_2$.

C.14 Un elemento del grupo principal en el Periodo 4 forma el compuesto molecular H_2E y el compuesto iónico Na_2E. (a) ¿A qué grupo pertenece el elemento E? (b) Escriba el nombre y el símbolo del elemento E.

C.15 Un elemento del grupo principal en el Periodo 3 forma los siguientes compuestos iónicos: EBr_3 y E_2O_3. (a) ¿A qué grupo pertenece el elemento E? (b) Escriba el nombre y el símbolo del elemento E.

C.16 (a) Determine el número total de protones, neutrones y electrones en una molécula de agua, H_2O, si se asume que solo están presentes los isótopos más comunes, ^1H y ^{16}O. (b) ¿Cuáles son las masas totales de protones, neutrones y electrones en esta molécula de agua? (c) ¿Qué fracción de su propia masa se debe a los neutrones en su cuerpo, si se asume que usted está compuesto sobre todo por agua formada a partir de este tipo de molécula? *Nota:* Las masas de protones y neutrones libres son algo más altas que las masas de estas partículas en los átomos; de modo que la respuesta es solo una aproximación.

C.17 El óxido de aluminio, alúmina, existe en una diversidad de estructuras cristalinas, algunas de las cuales son hermosas y raras. Escribe la fórmula del óxido de aluminio, que es un compuesto binario de aluminio y oxígeno. La masa de una placa rectangular de óxido de aluminio de dimensiones 2,5 cm × 3,0 cm × 4,0 cm es 102 g. ¿Cuál es la densidad del óxido de aluminio?

C.18 Los siguientes compuestos contienen iones poliatómicos. (a) Escriba la fórmula del fosfato de calcio, que está formado por iones calcio e iones fosfato (PO_4^{3-}). (b) Escriba la fórmula del sulfato de amonio, que está formado por iones amonio (NH_4^+) e iones sulfato (SO_4^{2-}). (c) La fórmula del carbonato de magnesio es $MgCO_3$; ¿cuál es la carga del catión en Ag_2CO_3? (d) La fórmula del cromato de potasio es K_2CrO_4; ¿cuál es la carga del catión en $PbCrO_4$?

D.1 Nombres de cationes
D.2 Nombres de aniones
D.3 Nombres de compuestos iónicos
D.4 Nombres de compuestos moleculares inorgánicos
D.5 Nombres de algunos compuestos orgánicos comunes

D NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS

A muchos compuestos se les dieron **nombres comunes**, informales, antes de conocerse sus composiciones. Los nombres comunes incluyen agua, sal, azúcar, amoníaco y cuarzo. Por otra parte, un **nombre sistemático** revela qué elementos están presentes y, en algunos casos, el ordenamiento de los átomos. La nominación sistemática de los compuestos, que se denomina **nomenclatura química**, sigue reglas simples descritas en esta sección.

D.1 Nombres de cationes

El nombre de un catión monoatómico es el mismo del elemento que lo forma, con el agregado de la palabra ión, como en el ión sodio para el Na^+. Cuando un elemento puede formar más de una clase de catión, como Cu^+ y Cu^{2+} a partir del cobre, se utiliza el **número de oxidación**, la carga del catión, escrito como número romano en paréntesis luego del nombre del elemento. Así, Cu^+ es un ión cobre(I) y Cu^{2+} es el ión cobre(II). De manera similar, Fe^{2+} es un ión hierro(II) y Fe^{3+} es el ión hierro(III). La figura C.5 mostró una selección de elementos que forman más de una clase de cationes, como Cu^+ y Cu^{2+}. La mayoría de los metales de transición forma más de una clase de ión; por eso, a menos que se brinde otra información, es necesario incluir el número de oxidación en los nombres de sus compuestos.

En nomenclatura química, el número de oxidación a veces es denominado *número de Stock*, por el químico alemán Alfred Stock, quien creó este sistema de numeración. Los números de oxidación se describen con mayor detalle en las secciones K y 2.9.

Aún se utilizan sistemas de nomenclatura más antiguos. Por ejemplo, algunos cationes fueron identificados por las terminaciones *-oso* e *-ico* para los iones con cargas más bajas y más altas, respectivamente. Para empeorar el tema, en algunos casos estas terminaciones se agregaron a la forma latina del nombre del elemento. Así, los iones hierro(II) se denominaron iones ferrosos y los iones hierro(III) se denominaron iones férricos (véase apéndice 3C). En este texto no se utiliza este sistema, pero algunas veces se los puede encontrar y deberían conocerse.

El nombre de un catión monoatómico es el nombre del elemento más la palabra ión; en el caso de los elementos que pueden formar más de un tipo de catión, se incluye el número de oxidación, un número romano que indica la carga.

D.2 Nombres de aniones

Los aniones monoatómicos, como los iones Cl^- en cloruro de sodio y los iones O^{2-} en *cal* (CaO), se nombran por el agregado del sufijo *-ido* o *-uro* y la palabra ión a la primera parte del nombre del elemento (la "raíz" de su nombre), como se muestra en la lista de aniones en el cuadro D.1; así, S^{2-} es el ión sulfuro y O^{2-} es el ión óxido. Por lo general no se necesita dar la carga, debido a que la mayoría de los elementos que constituyen la forma de aniones monoatómicos solo forman una clase de ión. Los iones formados por los haló-

Copyrighted material

CUADRO D.1 Aniones comunes y sus ácidos de origen

Anión	Ácido de origen	Anión	Ácido de origen
ión fluoruro, F^-	ácido fluorhídrico,* HF (fluoruro de hidrógeno)	ión nitrito, NO_2^-	ácido nitroso, HNO_2
		ión nitrato, NO_3^-	ácido nítrico, HNO_3
ión cloruro, Cl^-	ácido clorhídrico,* HCl (cloruro de hidrógeno)	ión fosfato, PO_4^{3-}	ácido fosfórico, H_3PO_4
ión bromuro, Br^-	ácido bromhídrico,* HBr (bromuro de hidrógeno)	ión hidrogenofosfato, HPO_4^{2-}	
		ión dihidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$	
ión yoduro, I^-	ácido yodhídrico,* HI (yoduro de hidrógeno)	ión sulfito, SO_3^{2-}	ácido sulfuroso, H_2SO_3
ión óxido, O^{2-}	agua, H_2O	ión hidrogenosulfito, HSO_3^-	
ión hidróxido, OH^-		ión sulfato, SO_4^{2}	ácido sulfúrico, H_2SO_4
ión sulfuro, S^{2+}	ácido sulfhídrico,* H_2S (sulfuro de hidrógeno)	ión hidrogenosulfato, HSO_4^-	
ión hidrogenosulfuro, HS^-		ión hipoclorito, ClO^-	ácido hipocloroso, HClO
ión cianuro, CN^-	ácido cianhídrico,* HCN (cianuro de hidrógeno)	ión clorito, ClO_2^-	ácido cloroso, $HClO_2$
	ácido acético, CH_3COOH	ión clorato, ClO_3^-	ácido clórico, $HClO_3$
ión acetato, $CH_3CO_2^-$	ácido carbónico, H_2CO_3	ión perclorato, ClO_4^-	ácido perclórico, $HClO_4$
ión carbonato, CO_3^{2+}			
ión carbonato de hidrógeno (bicarbonato), HCO_3^-			

*Nombre de la solución acuosa del compuesto. El nombre del compuesto en sí figura entre paréntesis.

genos se denominan colectivamente iones *haluro* y comprenden los iones fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) y yoduro(I^-).

Los iones poliatómicos (véase sección C) incluyen los *oxoaniones,* que son los iones que contienen oxígeno (véase cuadro D.1). Si solo existe un oxoanión de un elemento, su nombre se forma por el agregado del sufijo *-ato* a la raíz del nombre del elemento, como en el ión carbonato, CO_3^{2-}. Algunos elementos pueden formar dos tipos de oxoaniones, con diferente números de átomos de oxígeno, de modo que necesitamos nombres que los distingan. Por ejemplo, el nitrógeno, forma tanto NO_2^- como NO_3^-. En estos casos, al ión con el número más grande de átomos de oxígeno se le coloca el sufijo *-ato* y al que tiene el número más pequeño de átomos de oxígeno se le coloca el sufijo *-ito*. Por lo tanto, NO_3^- es nitrato y NO_2^- es nitrito. El ión nitrato es una fuente importante de nitrógeno para los vegetales y se lo incluye en algunos fertilizantes (como el nitrato de amonio, NH_4NO_3).

Algunos elementos –en particular los halógenos– forman más de dos clases de oxoaniones. El nombre del oxoanión con el número más pequeño de átomos de oxígeno es formado por el agregado del prefijo *hipo-* a la forma *-ito* del nombre, como el ión *hipoclorito*, ClO^-. El oxoanión con más átomos de oxígeno que el oxoanión *-ato* se denomina con el prefijo *per-* agregado a la forma *-ato* del nombre. Un ejemplo es el ión *perclorato*, ClO_4^-. Las reglas para la nominación de los iones poliatómicos se resumen en el apéndice 3A.

Hipo proviene de la palabra griega que significa "debajo de".

Per es una palabra latina que significa "a través de", y sugiere que la capacidad del elemento de combinarse con el oxígeno finalmente se ve satisfecha.

El hidrógeno está presente en algunos aniones. Dos ejemplos son HS^- y HCO_3^- Los nombres de estos aniones comienza con "hidrógeno". Así, HS^- es el ión hidrogenosulfuro y HCO_3^- es el ión hidrógenocarbonato. En un sistema de nomenclatura más antiguo, que aún es bastante utilizado, un anión que contiene hidrógeno se nombra con el prefijo *bi–*, como en el ión bicarbonato, HCO_3^-. Si hay dos átomos de hidrógeno en un anión, como en $H_2PO_4^-$, entonces el ión se nombra como un anión dihidrógeno, en este caso como dihidrogenofosfato.

AUTOEVALUACIÓN D.1A Escribir (a) el nombre del ión IO^- y (b) la fórmula del ión hidrogenosulfito.

[***Respuesta:*** (a) Hipoyodito; (b) HSO_3^-]

AUTOEVALUACIÓN D.1B Escribir (a) el nombre del ión $H_2AsO_4^-$ y (b) la fórmula del ión clorato.

Copyrighted material

CUADRO D.2 Prefijos utilizados en la nomenclatura de compuestos

Prefijo	Significado
mono-	1
di-	2
tri-	3
tetra-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
deca-	10
undeca-	11
dodeca-	12

Los nombres de aniones monoatómicos terminan en -ido o -uro. Los oxoaniones son aniones que contienen oxígeno. El sufijo -ato indica un número mayor de átomos de oxígeno que el sufijo -ito dentro de la misma serie de oxoaniones.

D.3 Nombres de compuestos iónicos

La fórmula de un compuesto iónico se escribe con el catión en primer lugar, seguido por el anión. Sin embargo, los compuestos iónicos se nombran con el anión en primer lugar, seguido por el nombre del catión. El número de oxidación del catión se brinda si es posible más de una carga. Sin embargo, si el catión proviene de un elemento que existe solo en un estado de carga (como se menciona en la fig. C.5), entonces se omite el número de oxidación. Los nombres típicos incluyen cloruro de potasio (KCl), un compuesto que contiene iones K^+ y Cl^-; y nitrato de amonio (NH_4NO_3), que contiene iones NH_4^+ y NO_3^-. El cloruro de cobalto que contiene iones Co^{2+} ($CoCl_2$) se denomina cloruro de cobalto(II); y el cloruro que contiene iones Co^{3+} ($CoCl_3$) se denomina cloruro de cobalto(III).

Algunos compuestos iónicos forman cristales que incorporan una proporción de moléculas de agua así como los iones del compuesto en sí. Estos compuestos se denominan **hidratos**. Por ejemplo, el sulfato de cobre(II) existe normalmente como cristales azules de composición $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. El punto elevado en esta fórmula se utiliza para separar el agua de hidratación del resto de la fórmula. Esta fórmula indica que son cinco las moléculas de H_2O por cada fórmula unitaria $CuSO_4$. Los hidratos se mencionan dando primero el nombre del compuesto, luego se le agrega la palabra hidratado con un prefijo griego que indica cuántas moléculas de agua se encuentran en cada fórmula unitaria (cuadro D.2). Por ejemplo, el nombre de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, la forma común azul de este compuesto, es sulfato de cobre pentahidratado. Cuando este compuesto se calienta, se pierde el agua de hidratación y los cristales azules se convierten en un polvo blanco (fig. D.1). Este polvo blanco es $CuSO_4$ propiamente dicho. Cuando queremos enfatizar que el compuesto ha perdido su agua de hidratación, decimos que es **anhidro**. Así, el $CuSO_4$ es sulfato de cobre(II) anhidro.

La distinción puede ser importante: si usted compra sulfato de sodio decahidratado, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, en lugar de su forma anhidra, Na_2SO_4, ¡está comprando un montón de agua!

Video: Fig. D.1 Dehydration of copper(III) sulfate pentahydrate.

Enlace multimedia

FIGURA D.1 Cristales azules de sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) que pierde agua por encima de 150 °C y forma un polvo anhidro blanco ($CuSO_4$). El color se restablece cuando se agrega agua y, de hecho, el sulfato de cobre anhidro tiene una atracción tan intensa por el agua que suele colorearse a un azul claro por la reacción con el agua del aire.

HERRAMIENTA D.1 CÓMO NOMBRAR LOS COMPUESTOS IÓNICOS

Fundamentos

El objetivo de la nomenclatura química es que sea simple, pero no ambigua. Los compuestos iónicos y moleculares utilizan procedimientos diferentes; por eso es importante identificar primero cuál es el tipo de compuesto presente. Para nombrar un compuesto iónico, nombramos los iones presentes y luego combinamos los nombres de los iones.

Procedimiento

Paso 1 Identificar el catión y el anión (véase cuadro D.1 o apéndice 3A, si es necesario). Para determinar el número de oxidación del catión, decidir cuál es la carga del catión requerida para anular la carga total negativa de los aniones.

Paso 2 Nombrar el catión. Si el metal puede tener más de un número de oxidación (la mayoría de los metales de transición y metales de los grupos 12 a 15/V), consignar su carga como un número romano.

Paso 3 Si el anión es monoatómico, cambiar la terminación del nombre del elemento a *-uro*. Para un oxoanión:

(a) Nombrar al ión con el número más grande de átomos de oxígeno con el sufijo *-ato* y al que tiene el número más pequeño de átomos de oxígeno el sufijo *-ito*.

(b) En el caso de los elementos que forman más de dos oxoaniones, agregar el prefijo *hipo-* al nombre del oxoanión con el número más pequeño de átomos de oxígeno. Agregar el prefijo *per-* al oxoanión con el número más alto de átomos de oxígeno.

Para otros aniones poliatómicos, hallar el nombre del ión en el cuadro D.1 o en el apéndice 3A. Si está presente el hidrógeno, anteponer la palabra "hidrógeno" con un prefijo que indique la cantidad de átomos de hidrógeno presentes en el anión.

Paso 4 Si aparecen moléculas de agua en la fórmula, el compuesto es un *hidrato*. Agregar la palabra *hidrato* con un prefijo griego correspondiente al número de moléculas de agua delante de H_2O.

Para los ejemplos de cómo se aplican estas reglas, véase el ejemplo D.1.

Copyrighted material

EJEMPLO D.1 **Ejercicio de muestra: nominación de compuestos iónicos inorgánicos**

Utilizar las reglas de herramienta D.1 para nombrar (a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ y (b) $Ba(ClO_4)_2$.

SOLUCIÓN

	(a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	(b) $Ba(ClO_4)_2$
Paso 1 Identificar el catión y el anión.	Cr^{3+}, Cl^-	Ba^{2+}, ClO_4^-
Paso 2 Nombre el catión, con la carga del catión de metal de transición como número romano. Note que en la parte (a) hay tres iones Cl^-; de modo que la carga en Cr debe ser **+3.**	cromo(III)	bario
Paso 3 Nombre el anión y combine los nombres de los iones con el anión primero.	cloruro de cromo(III)	perclorato de bario
Paso 4 Si H_2O está presente, agregar *hidratado* con un prefijo **griego**	cloruro de cromo(III) hexahidratado	

AUTOEVALUACIÓN D.2A Nombre los compuestos (a) $FeCl_2 \cdot 2H_2O$; (b) $AlBr_3$; (c) $Ni(IO_3)_2$.

*[**Respuesta:** (a) Cloruro de hierro(II) dihidratado; (b) bromuro de aluminio; (c) yodato de níquel(II)]*

AUTOEVALUACIÓN D.2B Nombre los compuestos (a) $AuCl_3$; (b) CaS; (c) Mn_2O_3.

Los compuestos iónicos se nombran comenzando con el nombre del anión, seguido por el nombre del catión con su número de oxidación (si es posible más de una carga); los hidratos se nombran mediante el agregado de la palabra hidratado, precedida por el prefijo griego que indica el número de moléculas de agua en la fórmula unitaria.

D.4 Nombres de compuestos moleculares inorgánicos

Muchos compuestos moleculares inorgánicos simples se nombran mediante el uso del prefijo griego que figura en el cuadro D.2 para indicar el número de cada tipo de átomo presente. Por lo general, no utilizamos un prefijo si solo hay un átomo de ese elemento; por ejemplo, NO_2 es dióxido de nitrógeno. Una excepción importante para esta regla es el monóxido de carbono, CO. La mayoría de los compuestos moleculares binarios simples –compuestos moleculares formados por dos elementos– tiene al menos un elemento del grupo 16/VI o 17/VII. Estos elementos se mencionan en primer lugar, con sus terminaciones cambiadas a *-ido* o *-uro:*

tricloruro de fósforo, PCl_3	óxido de dinitrógeno, N_2O
hexafluoruro de azufre, SF_6	pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5

Algunas excepciones a estas reglas son los óxidos de fósforo y los compuestos que suelen ser conocidos por sus nombres comunes. Los óxidos de fósforo se distinguen por el número de oxidación del fósforo, el cual se calcula como si el fósforo fuera un metal y el oxígeno se presenta como O^{2-}. Así, P_4O_6 se nombra como óxido de fósforo(III) como si fuera $(P^{3+})_4(O^{2-})_6$ y P_4O_{10} se denomina óxido de fósforo (V) como si fuera $(P^{5+})_4(O^{2-})_{10}$. Sin embargo, estos compuestos son moleculares. Ciertos compuestos moleculares binarios, como NH_3 y H_2O, son ampliamente mencionados por sus nombres comunes (cuadro D.3).

Los nombres y las fórmulas moleculares de los compuestos formados por hidrógeno y no metales de los grupos 16/VI o 17/VII se escriben con el átomo H primero: por ejemplo, la fórmula para el cloruro de hidrógeno es HCl y la del sulfuro de hidrógeno es H_2S. Nótese que, cuando estos compuestos se disuelven en agua, muchos actúan como ácidos y se nombran como ácidos. Los ácidos binarios se nombran mediante el cambio de la terminación del nombre del elemento a *ácido -ico,* como en ácido clorhídrico para HCl en agua y ácido sulfhídrico para H_2S en agua. Una **solución acuosa,** una solución en agua, se indica por (aq) después de la fórmula. Así, HCl, el compuesto en sí, es cloruro de hidrógeno, y HCl(aq), su solución acuosa, es ácido clorhídrico.

Un **oxácido** es un compuesto molecular ácido que contiene oxígeno. Los oxácidos son los progenitores de los oxoaniones en el sentido de que un oxoanión está formado por la eliminación de uno o más iones hidrógeno de una molécula de oxácido (véase cuadro D.1).

CUADRO D.3 Nombres comunes para algunos compuestos moleculares simples

Fórmula *	Nombre común
NH_3	amoníaco
N_2H_4	hidrazina
NH_2OH	hidroxilamina
PH_3	fosfina
NO	óxido nítrico
N_2O	óxido nitroso
C_2H_4	etileno
C_2H_2	acetileno

*Por razones históricas, las fórmulas moleculares de los compuestos binarios de hidrógeno de los elementos del grupo 15/V se escriben con el primer elemento del grupo 15/V.

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

En general, los oxácidos *-ico* son los progenitores de los oxoaniones *-ato* y los oxácidos *-oso* son los progenitores de los oxoaniones *-ito*. Por ejemplo, el compuesto molecular H_2SO_4, ácido sulfúrico, es el progenitor ácido del ión sulfato, SO_4^{2-}. De manera similar, el ácido parental del ión sulfito, SO_3^{2-}, es el compuesto molecular H_2SO_3, ácido sulfuroso.

HERRAMIENTA D.2 CÓMO NOMBRAR LOS COMPUESTOS MOLECULARES INORGÁNICOS SIMPLES

Fundamentos

El objetivo de la nomenclatura química es que sea simple, pero no ambigua. Un nombre sistemático especifica los elementos presentes en la molécula y los números de átomos de cada elemento.

Procedimiento

Determine el tipo de compuesto y luego aplique las reglas correspondientes.

Compuestos moleculares binarios distintos de los ácidos

El compuesto por lo general no es un ácido si su fórmula no comienza con H.

Paso 1 Escriba el nombre del segundo elemento, con su terminación cambiada a *-uro*, seguido por el nombre del primero.

Paso 2 Agregue los prefijos griegos para indicar el número de átomos de cada elemento. "Mono-" por lo general se omite.

Véase el ejemplo D.2(a) y (b).

Ácidos

Un ácido inorgánico tiene una fórmula que de manera característica comienza con H; los oxácidos tienen fórmulas que comienzan con H y terminan en O. Distinguimos entre hidruros binarios, como HX, que no se nombran como ácidos y sus soluciones acuosas, HX(aq), que sí lo son.

Paso 1 Si el compuesto es un ácido binario en solución, agregar "ácido ...hídrico" a la raíz del nombre del elemento.

Véase el ejemplo D.2 (c)

Paso 2 Si el compuesto es un oxácido, derivar el nombre del ácido del nombre del ión poliatómico que lo produce. En general,

los iones *-ato* provienen de los ácidos *-ico*

los iones *-ito* provienen de los ácidos *-oso*

Conservar cualquier prefijo, como *hipo-* o *per-*.

Véase el ejemplo D.2 (d).

EJEMPLO D.2 Ejercicio de muestra: nominación de compuestos moleculares inorgánicos

Utilizar las reglas de herramienta D.2 para escribir los nombres sistemáticos de los compuestos (a) N_2O_4, (b) ClO_2, (c) HI(aq) y (d) HNO_2.

SOLUCIÓN (a) La molécula N_2O_4 tiene dos átomos de nitrógeno y cuatro átomos de oxígeno; por eso su nombre es tetróxido de dinitrógeno. (b) Una molécula ClO_2 tiene un átomo de cloro y dos átomos de oxígeno; por eso su nombre es dióxido de cloro. (c) HI(aq) es un ácido binario formado cuando el yoduro de hidrógeno se disuelve en agua. El segundo elemento presente en HI(aq) es yodo; por eso HI(aq) es ácido yodhídrico. Nótese que el nombre del compuesto molecular HI es yoduro de hidrógeno. (d) HNO_2 es un oxácido, el ácido progenitor del ión nitrito, NO_2^-. En consecuencia, HNO_2 es ácido nitroso.

AUTOEVALUACIÓN D.3A Nombre los compuestos (a) HCN(aq); (b) BCl_3; (c) IF_5.

[***Respuesta:*** (a) ácido cianhídrico; (b) tricloruro de boro; (c) pentafluoruro de yodo]

AUTOEVALUACIÓN D.3B Nombre los compuestos (a) PCl_3; (b) SO_3; (c) HBr(aq).

EJEMPLO D.3 Escritura de la fórmula de un compuesto binario a partir de su nombre

Escribir las fórmulas de (a) cloruro de cobalto(II) hexahidratado; (b) trisulfuro dibórico; (c) tetracloruro de silicio.

ESTRATEGIA Primero, ver si los compuestos son iónicos o moleculares. Muchos compuestos que contienen un metal son iónicos. Escribir el símbolo del metal primero, seguido por el símbolo del no metal. Si la carga en el catión no está indicada por el número romano entre paréntesis, está determinado por su posición en la tabla periódica. La carga del anión está determinada por su grupo en la tabla periódica. Los subíndices se eligen para equilibrar las cargas. Los compuestos de dos no metales suelen ser moleculares. Sus fórmulas se escriben mediante el listado de los símbolos de los elementos en orden inverso al del nombre y se les da los subíndices correspondientes a los prefijos griegos utilizados.

Copyrighted material

SOLUCIÓN (a) La combinación de metal y no metal nos dice que el compuesto es iónico. El II en el cobalto(II) significa que el metal cobalto tienen una carga de +2 en el compuesto. El cloro está en el grupo 17/VII y por eso el ión cloruro tiene una carga de 17 – 18 = –1. Podemos equilibrar la carga del catión +2 con dos aniones –1; por eso la fórmula es $CoCl_2$. Este compuesto es un hexahidrato; por eso agregamos seis moléculas de agua; en consecuencia, la fórmula completa es $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Los subíndices para los átomos individuales en un compuesto molecular se toman de los prefijos griegos; de modo que escribimos (b) B_2S_3 y (c) $SiCl_4$.

AUTOEVALUACIÓN D.4A Escriba las fórmulas para (a) óxido de vanadio(V); (b) carburo de berilio; (c) tetrafluoruro de azufre; (d) trióxido de dinitrógeno.

*[**Respuesta:** (a) V_2O_5; (b) Be_2C; (c) SF_4; (d) N_2O_3]*

AUTOEVALUACIÓN D 4.B Escriba las fórmulas para (a) sulfuro de cesio tetrahidratado; (b) óxido de manganeso (VII); (c) cianuro de hidrógeno (un gas venenoso); (d) dicloruro de diazufre.

Los compuestos moleculares binarios se nombran mediante el empleo de los prefijos griegos para indicar el número de átomos de cada elemento presente; el elemento nombrado en primer término tiene su terminación cambiada a -ido o -uro.

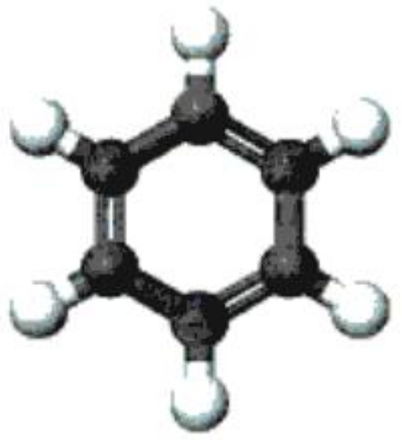
D.5 Nombres de algunos compuestos orgánicos comunes

Existen millones de compuestos orgánicos; muchos consisten en moléculas altamente intrincadas, de modo que sus nombres pueden ser muy complicados. Por ejemplo, usted podría estar preguntando por α-D-glucopiranosil(1→2)-β-D-fructofuranosa cuando todo lo que quería es sacarosa (azúcar). Sin embargo, en la mayor parte de este texto, solo se necesitará conocer unos pocos compuestos orgánicos simples y esta sección seguirá de introducción a algunos de ellos. Los capítulos 18 y 19 presentan una introducción más completa a la nomenclatura de compuestos orgánicos.

En esta etapa es útil conocer qué compuestos de hidrógeno y carbono son llamados **hidrocarburos**. Incluyen metano, CH_4 (1); etano, C_2H_6 (2) y benceno, C_6H_6 (3). Los hidrocarburos que no tienen enlaces múltiples carbono-carbono, se denominan **alcanos**. Así, tanto el metano como el etano son alcanos. Los alcanos no ramificados, con hasta 12 átomos de carbono, se enumeran en el cuadro D.4. Nótese que se utilizan los prefijos griegos para nombrar todos los alcanos con 5 o más átomos de carbono. Los hidrocarburos con enlaces dobles se denominan **alquenos**. Eteno, $CH_2{=}CH_2$, es el ejemplo más simple de alqueno. Se lo mencionó y aún sigue llamándoselo etileno. El benceno es un hidrocarburo con enlaces dobles y tiene propiedades tan características que se lo considera progenitor de una clase nueva de compuestos denominados **compuestos aromáticos**. El anillo hexagonal benceno es excepcionalmente estable y puede encontrarse en muchos compuestos impor-

1 Metano, CH_4

2 Etano, C_2H_6



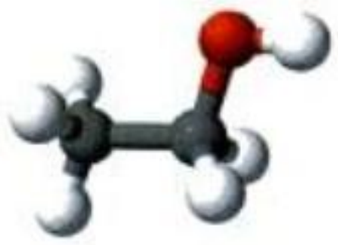
3 Benceno, C_6H_6

CUADRO D.4 Nomenclatura de alcanos

Número de átomos de carbono	Fórmula	Nombre del alcano	Nombre del grupo alquilo
1	CH_4	metano	metilo
2	CH_3CH_3	etano	etilo
3	$CH_3CH_2CH_3$	propano	propilo
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	butilo
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano	pentilo
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	hexano	hexilo
7	$CH3(CH_2)_5CH_3$	heptano	heptilo
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	octano	octilo
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonano	nonilo
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decano	decilo
11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	undecano	undecilo
12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	dodecano	dodecilo

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

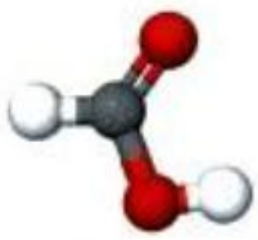


4 Etanol, CH_3CH_2OH

5 Metanol, CH_3OH

6 Grupo carboxilo, —COOH

7 Ácido acético, CH_3COOH



8 Ácido fórmico, HCOOH

9 Clorometano, CH_3Cl

10 Triclorometano, $CHCl_3$

tantes. Grupos específicos de átomos derivados de los hidrocarburos, como —CH_3, metilo y —CH_2CH_3, etilo, son nombrados mediante el reemplazo de la terminación del nombre del hidrocarburo original por el sufijo *-ilo*.

Los hidrocarburos son el andamiaje básico de todos los compuestos orgánicos. Las diferentes clases de compuestos orgánicos tienen uno o más de los átomos de hidrógeno sustituido por otros átomos o grupos de átomos. Todo lo que se necesita conocer en esta etapa son las tres clases de compuestos conocidos como alcoholes, ácidos carboxílicos y haloalcanos.

Un **alcohol** es un tipo de compuesto orgánico que contiene un grupo —OH.

El etanol, CH_3CH_2OH (**4**), el "alcohol" de la cerveza y del vino, es una molécula de etano en la cual un átomo de H fue sustituido por un grupo —OH; y CH_3OH (**5**) es metanol, o alcohol de la madera.

Un **ácido carboxílico** es un compuesto que contiene el **grupo carboxilo**, —COOH (**6**).

El ejemplo más común es el ácido acético, CH_3COOH (**7**), el ácido que le brinda al vinagre su sabor áspero. El ácido fórmico, HCOOH (**8**), es el ácido del veneno de las hormigas.

Un **haloalcano** es un alcano en el cual uno o más átomos de H fueron sustituidos por átomos de halógenos.

Los haloalcanos incluyen al clorometano, CH_3Cl (**9**) y al triclorometano, $CHCl_3$ (**10**). Este último compuesto tiene el nombre común de cloroformo y fue un anestésico muy utilizado en otros tiempos.

AUTOEVALUACIÓN D.5A (a) Nombre CH_2BrCl. (b) ¿Qué tipo de compuesto es $CH_3CH(OH)CH_3$?

*[**Respuesta:** (a) Bromoclorometano; (b) alcohol]*

AUTOEVALUACIÓN D.5B (a) Nombre $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. (b) ¿Qué tipo de compuesto es CH_3CH_2COOH?

Los nombres de compuestos orgánicos se basan en los nombres de los hidrocarburos que los originan; los alcoholes contienen grupos —OH, los ácidos carboxílicos contienen grupos —COOH y los haloalcanos contienen átomos de halógenos.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Nombrar iones, compuestos inorgánicos binarios, oxácidos, compuestos con iones poliatómicos comunes e hidratos, y escribir sus fórmulas (herramienta D.1 y D.2, autoevaluación D.1 y ejemplos D.1, D.2 y D.3).

❑ 2 Nombrar hidrocarburos simples y metano sustituidos (sección D.5).

❑ 3 Identificar alcoholes y ácidos carboxílicos a partir de sus fórmulas (autoevaluación D.5).

EJERCICIOS

D.1 Escriba la fórmula de (a) óxido de aluminio (alúmina); (b) fosfato de estroncio; (c) carbonato de aluminio; (d) nitruro de litio.

D.2 Escriba la fórmula de (a) hidróxido de bario; (b) fosfato de aluminio; (c) cloruro de cinc; (d) cloruro férrico.

Copyrighted material

D.3 Nombre los siguientes compuestos iónicos. Cuando corresponda, escriba con nombres antiguos y modernos. (a) $Ca_3(PO_4)_2$, el principal componente inorgánico de los huesos; (b) SnF_2; (c) V_2O_5; (d) Cu_2O.

D.4 Los siguientes compuestos iónicos se encuentran con frecuencia en los laboratorios. Escriba el nombre moderno de (a) $NaHCO_3$ (soda cáustica); (b) Hg_2Cl_2 (calomel): (c) NaOH (lejía); (d) ZnO (calamina).

D.5 Escriba la fórmula de (a) dióxido de titanio; (b) tetracloruro de silicio; (c) disulfuro de carbono; (d) tetrafluoruro de azufre; (e) sulfuro de litio; (f) pentafluoruro de antimonio; (g) pentóxido de dinitrógeno; (h) heptafluoruro de yodo.

D.6 Escriba la fórmula de (a) tetróxido de dinitrógeno: (b) sulfuro de hidrógeno; (c) heptóxido de dicloro; (d) triyoduro de nitrógeno; (e) dióxido de azufre; (f) fluoruro de hidrógeno; (g) hexacloruro de diyodo.

D.7 Nombre cada uno de los siguientes compuestos moleculares binarios: (a) SF_6; (b) N_2O_5; (c) NI_3; (d) XeF_4; (e) $AsBr_3$; (f) ClO_2.

D.8 Los siguientes compuestos se encuentran con frecuencia en los laboratorios químicos. Nombre cada compuesto: (a) SiO_2 (sílice); (b) SiC (carborundo); (c) N_2O (anestésico general); (d) P_4O_{10} (agente desecante de los solventes orgánicos); (e) CS_2 (solvente); (f) SO_2 (agente blanqueador); (g) NH_3 (un reactivo común).

D.9 Las siguientes soluciones acuosas son ácidos comunes del laboratorio. ¿Cuáles son sus nombres? (a) HCl(aq); (b) H_2SO_4(aq); (c) HNO_3(aq); (d) CH_3COOH(aq); (e) H_2SO_3(aq); (f) H_3PO_4(aq)

D.10 Los siguientes ácidos se utilizan en los laboratorios de química, aunque son menos comunes que los del ejercicio D.9. Escriba la fórmula de (a) ácido perclórico; (b) ácido hipocloroso; (c) ácido hipoyodoso; (d) ácido fluorhídrico; (e) ácido fosforoso; (f) ácido peryódico.

D.11 Escriba la fórmula de los compuestos iónicos formados por (a) sodio e iones óxido; (b) potasio e iones sulfato; (c) plata e iones fluoruro; (d) cinc e iones nitrato; (e) aluminio e iones sulfuro.

D.12 Escriba la fórmula de los compuestos iónicos formados por (a) calcio e iones cloruro; (b) hierro(III) e iones sulfato; (c) amonio e iones yoduro; (d) litio e iones sulfuro; (e) calcio e iones fosfuro.

D.13 Nombrar cada uno de los siguientes compuestos: (a) Na_2SO_3; (b) Fe_2O_3; (c) FeO; (d) $Mg(OH)_2$; (e) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$; (f) PCl_5; (g) $Cr(H_2PO_4)_3$; (h) As_2O_3;(i) $RuCl_2$.

D.14 Nombre cada uno de los siguientes compuestos: (a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$; (b) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (c) TlCl; (d) BrCl; (e) MnO_2; (f) $Hg(NO_3)_2$; (g) $Ni(ClO_4)_2$; (h) $Ca(OCl)_2$;(I) Nb_2O_5.

D.15 Nombre cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$; (d) $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

D.16 Nombre cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: (a) CH_4; (b) CH_3F; (c) CH_3Br; (d) CH_3I.

D.17 Usted encuentra en un depósito algunas botellas viejas que están rotuladas como (a) óxido cobáltico monohidratado, (b) hidróxido cobaltoso. Utilice el apéndice 3C como guía, escriba su nombre moderno y las fórmulas químicas.

D.18 Las reglas formales de la nomenclatura química produjeron cierto compuesto utilizado para componentes electrónicos denominado titanato(IV) de bario. Vea si usted puede desarrollar su fórmula química probable. Cuando usted haya identificado las reglas para la nominación de los oxoaniones, sugiera un nombre formal para H_2SO_4.

D.19 El elemento E de un grupo principal en el Periodo 2 forma el compuesto molecular EH y el compuesto iónico Na_4E. Identificar el elemento E y decir los nombres de los compuestos descritos.

D.20 El elemento E de un grupo principal en el Periodo 5 forma los compuestos iónicos EBr_2 y EO. Identificar el elemento E y dar los nombres de los compuestos descritos.

D.21 Los nombres de algunos compuestos de hidrógeno son excepciones para las reglas habituales de nomenclatura. Busque los siguientes compuestos, dé sus nombres e identifíquelos como iónico o molecular: (a) $LiAlH_4$; (b) NaH.

D.22 Los nombres de algunos compuestos de oxígeno son excepciones de las reglas habituales de nomenclatura. Busque los siguientes compuestos, dé sus nombres e identifíquelos como iónico o molecular: (a) KO_2; (b) Na_2O_2; (c) CsO_3.

D.23 Nombre cada uno de los siguientes compuestos, usando compuestos análogos con fósforo y azufre como guía: (a) H_2TeO_4; (b) Na_3AsO_4; (c) $CaSeO_3$; (d) $Ba_3(SbO_4)_2$; (e) H_3AsO_4; (f) $Co_2(TeO_4)_3$

D.24 Nombre cada uno de los siguientes compuestos, utilizando el Apéndice 3A: (a) UO_2Cl_2; (b) NaN_3; (c) CaC_2O_4; (d) VOS; (e) K_2Cr_2O7; (f) LiSCN.

D.25 Nombrar los siguientes compuestos orgánicos: (a) $CH_3CH_2CH_2COOH$, (b) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$, (c) $CHCl_2(CH_2)_3CH_3$. [Para nombrar un ácido carboxílico, identifique el alcano progenitor (incluir todos los átomos de carbono) y agregar "ácido ...-oico" a la raíz; para nombrar los alcanos sustituidos, numere los átomos de carbono de la cadena más larga e identifique la localización de cada sustituyente adherido a esa cadena.]

D.26 ¿Qué tipo de compuesto es (a) $CH_3CH_2CH_2OH$; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$; (c) CH_3F?

E MOLES Y MASAS MOLARES

En la mayoría de sus cálculos, los químicos están más interesados en los números de átomos, iones o moléculas presentes que en la masa de la muestra o el volumen de la solución. Es fundamental conocer los tipos de átomos para la química *cualitativa;* por ejemplo, la comprensión de las propiedades de sustancias. El conocimiento de los *números* de átomos es fundamental para la química *cuantitativa;* el cálculo de los valores de esas propiedades.

E.1 El mol
E.2 Masa molar

Copyrighted material

Es inconveniente hacer referencia a números grandes como $2{,}0 \times 10^{25}$ átomos, tal como a los mayoristas les resulta inconveniente informar artículos por unidades en lugar de docenas (12) o gruesas (144). Para llevar la cuenta de los números enormes de átomos, iones o moléculas en una muestra, se necesita una manera eficaz de determinar e informar estos números.

E.1 El mol

Los químicos informan números de átomos, iones y moléculas en términos de una unidad denominada "mol". Un mol es el análogo de la "docena" del mayorista. Una "docena" podría definirse como el número de latas de gaseosa en un envase de cartón "de doce" provisto por el mayorista. Aún cuando usted no pudiera abrir el envase de cartón para contar el número de latas en el interior, podría determinar el significado de "1 docena de latas" mediante el peso del envase de cartón y la división de la masa del envase de cartón por la masa de una lata. Un enfoque similar se utiliza para definir una **molécula gramo** (abreviado mol):

El nombre *mol* proviene de la palabra latina para "masa, volumen o peso grandes".

> 1 mol de objetos contiene el mismo número de objetos que el de átomos en exactamente 12 g de carbono 12.

Para decirle a alguien lo que queremos significar por 1 mol, podríamos darle 12 g de carbono 12 e invitarlos a que cuente los átomos (fig. E.1). Dado que el recuento de los átomos directamente es impracticable, utilizamos una manera indirecta basada en la masa de un átomo. Por espectrometría de masa se vio que la masa de un átomo de carbono 12 es de $1{,}992\ 65 \times 10^{-23}$g. Sucede que el número de átomos en 12 g de carbono 12 exacto es

$$\text{Número de átomos carbono 12} = \frac{12\ \text{g}}{1{,}9926 \times 10^{-23}\ \text{g}} = 6{,}0221 \times 10^{23}$$

Dado que el mol nos dice el número de átomos en una muestra, se deduce que 1 mol de átomos de cualquier elemento es $6{,}0221 \times 10^{23}$ átomos del elemento (fig. E.2). Lo mismo es cierto de 1 mol de cualquier objeto, incluso los átomos, los iones y las moléculas:

> 1 mol de objetos significa $6{,}0221 \times 10^{23}$ de esos objetos.

Así como 1 g y 1 m son unidades para las propiedades físicas, también 1 mol es una unidad. El mol es la unidad para la propiedad física denominada formalmente **cantidad de sustancia,** *n*. Sin embargo, ese nombre halló poco apoyo entre los químicos, quienes en forma coloquial se refieren a *n* como "el número de moles." Un acuerdo, que está ganando aceptación, es referirse a *n* como la "cantidad química" o simplemente "cantidad" de entidades presente en una muestra. Así, 1,0000 mol de átomos de hidrógeno ($6{,}0221 \times 10^{23}$ átomos de hidrógeno), que se escribe 1,0000 mol H, es la cantidad química de átomos de hidrógeno en la muestra. Consulte a su instructor acerca del uso del término formal. A semejanza de cualquier unidad SI, el mol puede utilizarse con prefijos. Por ejemplo,

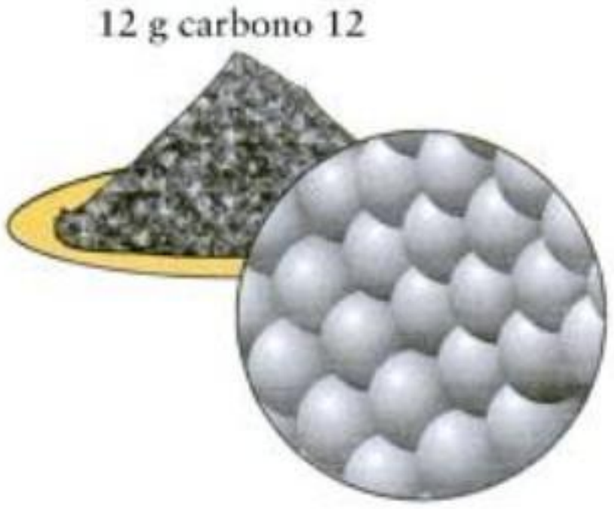


FIGURA E.1 Definición de mol: si medimos exactamente 12 g de carbono 12, obtenemos exactamente 1 mol de átomos de carbono 12. En ese montón habrá exactamente un número de átomos igual al número de Avogadro.

FIGURA E.2 Cada muestra consiste en 1 mol de átomos del elemento. En el sentido de las agujas del reloj desde la parte superior derecha hay 32 g de azufre, 201 g de mercurio, 207 g de plomo, 64 g de cobre y 12 g de carbono.

Copyrighted material

1 mmol = 10^{-3} mol y 1 μmol = 10^{-6} mol. Los químicos encuentran estas pequeñas cantidades cuando se ocupan de productos raros o costosos.

El número de objetos por mol, $6{,}0221 \times 10^{23}$ mol^{-1}, se denomina **constante de Avogadro,** N_A, *en* honor al científico italiano del siglo XIX Amedeo Avogadro (fig. E.3), quien ayudó a establecer la existencia de átomos. La constante de Avogadro se utiliza para hacer la conversión entre la cantidad química (número de moles) y el número de átomos, iones o moléculas en esa cantidad:

Nótese que la constante de Avogadro es una constante con unidades, no un número puro. A menudo se oyen referencias al número de Avogadro: se está aludiendo al número puro $6{,}0221 \times 10^{23}$.

$$\text{Número de objetos} = \text{número de moles} \times \text{número de objetos por mol}$$
$$= \text{número de moles} \times N_A$$

Si indicamos el número de objetos por N y la cantidad de sustancia (en moles) por n, esta relación se escribe

$$N = nN_A \qquad (1)^*$$

Para no ser ambiguos cuando se utilizan moles, debemos ser específicos acerca de cuáles entidades queremos significar (es decir, cuáles átomos, moléculas, fórmulas unitarias o iones). Por ejemplo, el hidrógeno aparece en forma natural como un gas, con cada molécula formada a partir de dos átomos, razón por la cual se indica H_2. Escribimos 1 mol de H si queremos decir átomos de hidrógeno o 1 mol de H_2 si queremos significar moléculas de hidrógeno. Nótese que 1 mol de H_2 corresponde a 2 moles de H.

FIGURA E.3 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, Conde de Quaregna y Cerreto (1776-1856).

EJEMPLO E.1 Conversión del número de átomos en moles

Suponga que una muestra conocida de vitamina C contiene $1{,}29 \times 10^{24}$ átomos de hidrógeno (así como otras clases de átomos). ¿Cuál es la cantidad química (en moles) de átomos de hidrógeno en la muestra?

ESTRATEGIA Una buena estrategia en química es estimar una respuesta aproximada antes de realizar el cálculo, dado que se podrá detectar con más rapidez errores importantes. En este caso, debido a que el número de átomos en la muestra es mayor de 6×10^{23}, anticipamos la presencia de más de 1 mol de átomos. Para el cálculo, reordenamos la ecuación (1) en $n = N/N_A$ y luego sustituimos los datos.

SOLUCIÓN Al sustituir los datos (el número de átomos de H) y el valor de la constante de Avogadro se obtiene,

$$\text{De } n = \frac{N}{N_A}, \qquad n = \frac{1{,}29 \times 10^{24}\ \overbrace{\text{H}}^{\text{cantidad de átomos de H}}}{6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 2{,}14 \text{ moles de H}$$

AUTOEVALUACIÓN E.1A Una muestra de un fármaco extraído de una fruta utilizado por la gente de Achuar Jivaro de Perú para tratar las infecciones micóticas contiene $2{,}58 \times 10^{24}$ átomos de oxígeno. ¿Cuál es la cantidad química (en moles) de átomos de O en la muestra?

[*Respuesta:* 4,28 moles de O]

AUTOEVALUACIÓN E.1B Una taza pequeña de café contiene 3,14 moles de H_2O. ¿Cuál es el número de átomos de H presente?

Las cantidades de átomos, iones o moléculas en una muestra se expresan en moles, y la constante de Avogadro, N_A, se utiliza para hacer la conversión entre el número de estas partículas y el número de moles.

E.2 Masa molar

¿Cómo podemos determinar la cantidad de sustancia presente si no podemos contar los átomos directamente? Podemos hallar la cantidad si conocemos la masa de la muestra y la **masa molar,** M, la masa por mol de partículas. La *masa molar de un elemento* es la masa por mol de sus átomos; la *masa molar de un compuesto molecular* es la masa por mol de sus moléculas; la *masa molar de un compuesto iónico* es la masa por mol de su fórmula unitaria. Las unidades de masa molar en cada caso son gramos por mol ($g \cdot mol^{-1}$). Debido a

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

que la masa de una muestra es la cantidad (en moles) multiplicada por la masa por mol (masa molar),

$$\text{Masa de la muestra} = \text{cantidad} \times \text{masa molar}, \quad \text{o} \quad \overbrace{m}^{\text{masa (g)}} = \overbrace{n}^{\text{cantidad (mol)}} \times \overbrace{M}^{\text{masa molar (g·mol}^{-1}\text{)}} \qquad (2)^*$$

se deduce que $n = m/M$. Por consiguiente, para hallar el número de moles, n, dividimos la masa total, m, de la muestra por la masa molar:

$$\text{Cantidad} = \frac{\text{masa de la muestra}}{\text{masa molar}}, \quad \text{o} \quad \overbrace{n}^{\text{cantidad (mol)}} = \frac{\overbrace{m}^{\text{masa (g)}}}{\underbrace{M}_{\text{masa molar (g·mol}^{-1}\text{)}}} \qquad (3)^*$$

EJEMPLO E.2 Ejercicio de muestra: cálculo de la cantidad de átomos en una muestra

Calcular (a) la cantidad (n_F, *en* moles) y (b) el número de átomos de F en 22,5 g de flúor.

SOLUCIÓN (a) Necesitamos conocer la masa molar del flúor, que es 19,00 g·mol^{-1}, o, de modo más específico, 19,00 g·(mol F)$^{-1}$. Entonces,

$$\text{De } n = \frac{m}{M}, \qquad n_F = \frac{22{,}5 \text{ g}}{19{,}00 \text{ g·(mol F)}^{-1}} = \frac{22{,}5}{19{,}00} \text{ mol F} = 1{,}18 \text{ mol F}$$

Nótese cómo hemos incorporado las entidades (átomos de flúor, F) en las unidades en este cálculo. (b) Para calcular el número real, N, de átomos en la muestra, multiplicamos la cantidad (en moles) por la constante de Avogadro:

Es decir, la muestra contiene $7{,}11 \times 10^{23}$ átomos de flúor.

$$\text{De } N = nN_A, \qquad N = (1{,}18 \text{ mol F}) \times (6{,}022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 7{,}11 \times 10^{23} \text{ F}$$

AUTOEVALUACIÓN E.2A La masa de una moneda de cobre es 3,20 g. Supongamos que es de cobre puro. (a) ¿Cuántos moles de átomos de Cu debiera contener la moneda, dada una masa molar de Cu de 63,55 g·mol^{-1}? (b) ¿Cuántos átomos de Cu están presentes?

[*Respuesta:* 0,0504 mol Cu; $3{,}03 \times 10^{22}$ átomos de Cu]

AUTOEVALUACIÓN E.2B En un día, se recolectaron 5,4 kg de aluminio de un basurero de reciclado. (a) ¿Cuántos moles de átomos de Al contenía el basurero, dado que la masa molar del Al es 26,98 g·mol^{-1}? (b) ¿Cuántos átomos de Al están presentes?

Las masas molares de elementos se determinan mediante espectrometría de masas midiendo las masas de los isótopos individuales y sus cantidades relativas. La masa por mol de átomos es la masa de un átomo individual multiplicada por la constante de Avogadro (número de átomos por mol):

$$M = m_{\text{átomo}} \times N_A \qquad (4a)$$

Cuanto mayor es la masa de un átomo individual, mayor es la masa molar de la sustancia. Sin embargo, hay una complicación. La mayoría de los elementos existe en la naturaleza como una mezcla de isótopos; se vio en la sección B, por ejemplo, que el neón existe como tres isótopos, cada uno con una masa diferente. En química, casi siempre nos ocupamos de muestras naturales de elementos, las cuales tienen la abundancia natural de isótopos. Por eso, necesitamos el promedio de la masa molar, la masa molar calculada tomando en consideración las masas de los isótopos y sus cantidades relativas en muestras típicas:

$$M = m_{\text{átomo, promedio}} \times N_A \qquad (4b)$$

Todas las masas molares citadas en este texto se refieren a estos valores promedio. Sus valores se muestran en el apéndice 2D. Están incluidas en la tabla periódica en la retiración de la tapa y como listado en orden alfabético de elementos en la retiración de la contratapa.

Copyrighted material

EJEMPLO E.3 Evaluación de una masa molar promedio

En la naturaleza, hay dos isótopos de cloro: cloro 35 y cloro 37. La masa de un átomo del cloro 35 es $5{,}807 \times 10^{-23}$ g y la de un átomo de cloro 37 es $6{,}139 \times 10^{-23}$ g. En una muestra natural típica de cloro, el 75,77% de la muestra es cloro 35 y el 24,23% es cloro 37. ¿Cuál es la masa molar de una muestra de cloro típica?

ESTRATEGIA Primero, se calcula la masa atómica promedio de los isótopos mediante la suma de las masas individuales, cada una multiplicada por la fracción que representa su cantidad relativa. Luego se obtiene la masa molar, la masa por mol de átomos, mediante la multiplicación de la masa atómica promedio por la constante de Avogadro.

SOLUCIÓN La masa promedio de un átomo de cloro en una muestra natural es

$$\begin{aligned} m_{\text{Cl, promedio}} &= 0{,}7577 \times (5{,}807 \times 10^{-23}\,\text{g}) + 0{,}2423 \times (6{,}139 \times 10^{-23}\,\text{g}) \\ &= (4{,}400 \times 10^{-23}\,\text{g}) + (1{,}487 \times 10^{-23}\,\text{g}) = 5{,}887 \times 10^{-23}\,\text{g} \end{aligned}$$

Se deduce de la ecuación (**4b**) que la masa molar de una muestra típica de átomos de cloro es

$$\begin{aligned} M_{\text{Cl}} &= m_{\text{Cl, promedio}} \times N_{\text{A}} \\ &= (5{,}87 \times 10^{-23}\,\text{g}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}) = 35{,}45\ \text{g·mol}^{-1} \end{aligned}$$

AUTOEVALUACIÓN E.3A En una muestra típica de magnesio, el 78,99% es magnesio 24 (con masa atómica $3{,}983 \times 10^{-23}$ g), el 10,00% es magnesio 25 ($4{,}149 \times 10^{-23}$ g) y el 11,01% magnesio 26 ($4{,}315 \times 10^{-23}$ g). Calcule la masa molar de una muestra típica de magnesio, las masas atómicas figuran entre paréntesis.

[*Respuesta:* 24,31 g·mol^{-1}]

AUTOEVALUACIÓN E.3B Calcule la masa molar del cobre, dado que una muestra natural típica tiene 69,17% de cobre 63, de masa molar de 62,94 g·mol^{-1} y 30,83% de cobre 65, de masa molar de 64,93 g·mol^{-1}.

Para calcular las masas molares de compuestos moleculares e iónicos, utilizamos las masas molares de los elementos presentes: *la masa molar de un compuesto es la suma de las masas molares de los elementos que forman la molécula o la fórmula unitaria.* Solo necesitamos notar cuántas veces aparece cada átomo o ión en la fórmula molecular o en la fórmula unitaria del compuesto iónico. Por ejemplo, la masa molar del compuesto iónico $Al_2(SO_4)_3$ es

$$\begin{aligned} M_{Al_2(SO_4)_3} &= 2M_{Al} + 3M_S + 12M_O \\ &= 2(26{,}98\ \text{g·mol}^{-1}) + 3(32{,}06\ \text{g·mol}^{-1}) + 12(16{,}00\ \text{g·mol}^{-1}) \\ &= 342{,}14\ \text{g·mol}^{-1} \end{aligned}$$

AUTOEVALUACIÓN E.4A Calcule la masa molar de (a) etanol, C_2H_5OH; (b) sulfato de cobre(II) pentahidratado:

[*Respuesta:* (a) 46,07 g·mol^{-1}; (b) 249,69 g·mol^{-1}]

AUTOEVALUACIÓN E.4B Calcule la masa molar de (a) fenol, C_6H_5OH; (b) carbonato de sodio decahidratado.

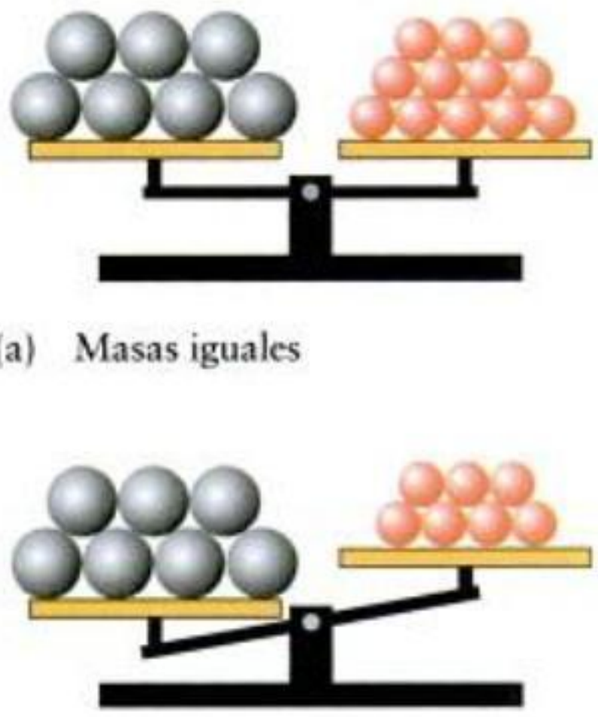
Dos términos muy utilizados en toda la bibliografía química son *peso atómico* y *peso molecular.* El **peso atómico** de un elemento es el valor numérico de su masa molar. Por ejemplo, el peso atómico del hidrógeno (masa molar 1,0079 g·mol^{-1}) es 1,0079 y el peso atómico del cloro (masa molar 35,45 g·mol^{-1}) es 35,45. De manera similar, el **peso molecular** de un compuesto molecular o **peso fórmula** de un compuesto iónico es el valor numérico de su masa molar. El peso molecular del agua (masa molar 18,02 g·mol^{-1}) es 18,02 y el peso fórmula del cloruro de sodio (masa molar 58,44 g·mol^{-1}) es 58,44. Estos dos términos están profundamente arraigados en las conversaciones químicas, aun cuando los números no son "pesos." La masa de un objeto es una medida de la *cantidad de materia* que contiene, mientras que el peso de un objeto es una medida de la *fuerza gravitacional* que experimenta.

Para listados autorizados y actualizados de los pesos atómicos, véase el enlace de IUPAC en la página web de este texto. La masa y el peso son proporcionales entre sí, pero no son idénticos. Un astronauta puede tener la misma masa (contiene la misma cantidad de materia) pero diferentes pesos en la Tierra y en Marte.

Copyrighted material

Un punto final para recordar es que el "peso atómico" de un elemento nos permite hacer una buena estimación de los números de protones y neutrones en su núcleo, debido a que cada protón y cada neutrón contribuye a aproximar una unidad de masa al peso atómico. Así, sabemos que el carbono, peso atómico 12,01, contiene un total de 12 protones y neutrones. Sin embargo, el peso atómico no es exactamente el número de masa, debido a que la masa de un núcleo no es exactamente la suma de las masas de sus protones y neutrones, y los pesos atómicos (es decir, las masas molares) son promedios que toman en consideración la composición isotópica de muestras típicas del elemento.

Una vez calculada la masa molar de un compuesto, podemos utilizar la misma técnica usada para los elementos a fin de determinar cuántos moles de moléculas o fórmula unitarias hay en una muestra de una masa dada.



(a) Masas iguales

(b) Cantidades iguales

FIGURA E.4 (a) Las dos muestras tienen la misma masa pero, debido a que los átomos de la derecha son más livianos que los de la izquierda, la muestra de la derecha consiste en un número mayor de átomos. (b) Las dos muestras contienen el mismo número de átomos pero, dado que los átomos de la derecha son más livianos que los de la izquierda, la masa de la muestra de la derecha es la más pequeña de las dos. Las cantidades iguales (números iguales de moles) de átomos no necesariamente tienen la misma masa.

AUTOEVALUACIÓN E.5A Calcule la cantidad de moléculas de urea, $OC(NH_2)_2$, en $2,3 \times 10^5$ kg de urea, la cual es utilizada en cremas faciales y, en una escala mucho mayor, como fertilizante en agricultura.

[*Respuesta:* $3,8 \times 10^6$ mol]

AUTOEVALUACIÓN E.5B Calcule la cantidad de fórmulas unitarias de $Ca(OH)_2$ en 1,00 kg de cal apagada (hidróxido de calcio), utilizada para corregir la acidez de los suelos.

La masa molar es importante cuando necesitamos conocer el número de átomos en una muestra. Sería imposible contar uno por uno 6×10^{23} átomos de un elemento, pero es muy fácil separar una masa igual a la masa molar del elemento en gramos. Cada una de las muestras mostradas en la figura E.2 se obtuvo de este modo: cada muestra contiene el mismo número de átomos del elemento ($6,022 \times 10^{23}$), pero las masas varían debido a que las masas de los átomos son diferentes (fig. E.4). La misma regla se aplica a los compuestos. Por lo tanto, si medimos 58,44 g de cloruro de sodio, obtenemos una muestra que contiene 1,000 mol de fórmula unitaria de NaCl (fig. E.5).

En la práctica, los químicos raras veces tratan de separar una masa exacta. En su lugar, ellos estiman la masa requerida y obtienen una masa aproximada. Luego determinan la masa de la muestra con precisión y la convierten en moles (mediante el uso de la ecuación [2], $n = m/M$) para hallar la cantidad precisa que ellos han obtenido.

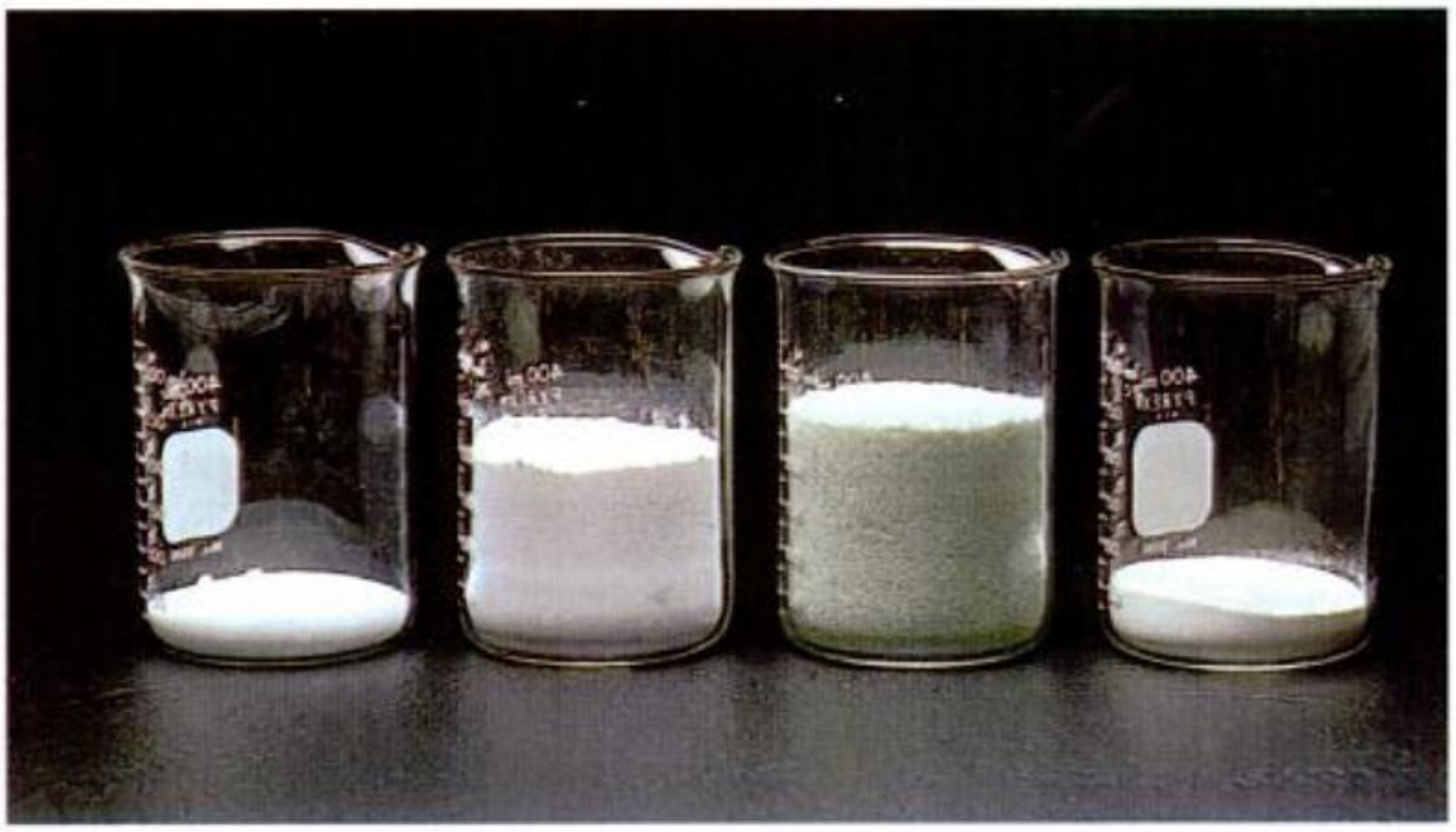


FIGURA E.5 Cada muestra contiene 1 mol de fórmulas unitarias de un compuesto iónico. De izquierda a derecha son 58 g de cloruro de sodio (NaCl), 100, g de carbonato de calcio ($CaCO_3$), 278 g de sulfato de hierro(II) heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) y 78 g de peróxido de sodio (Na_2O_2).

Copyrighted material

EJEMPLO E.4 **Ejercicio de muestra: cálculo de la masa de una muestra que corresponde a una cantidad en moles dada**

Supongamos que estamos preparando una solución de permanganato de potasio, $KMnO_4$ y necesitamos cerca de 0,10 mol del compuesto (es decir, 0,10 mol de $KMnO_4$). ¿Cuántos gramos del compuesto necesitamos?

SOLUCIÓN Para hallar la masa de $KMnO_4$, m_{KMnO_4} que corresponde a 0,10 mol $KMnO_4$, notamos que, debido a que la masa molar del compuesto es 158,04 g·mol^{-1},

$$\text{De } m = nM, \qquad m_{KMnO_4} = (0{,}10 \text{ mol}) \times (158{,}04 \text{ g·mol}^{-1}) = 16 \text{ g}$$

Así, necesitamos medir cerca de 16 g de $KMnO_4$. Si, cuando pesamos la muestra, hallamos que su masa real es 14,87 g, la cantidad de $KMnO_4$ que en realidad pesamos, n_{KMnO_4} es,

$$\text{De } n = \frac{m}{M}, \qquad n_{KMnO_4} = \frac{14{,}87 \text{ g}}{158{,}04 \text{ g·mol}^{-1}} = \frac{14{,}87}{158{,}04} \text{ mol} = 0{,}09409 \text{ mol}$$

AUTOEVALUACIÓN E.6A ¿Qué masa de sulfato monosódico anhidro debe pesar para obtener cerca de 0,20 mol de $NaHSO_4$?

[*Respuesta*: cerca de 24 g]

AUTOEVALUACIÓN E.6B ¿Qué masa de ácido acético debe pesar para obtener 1,5 mol de CH_3COOH?

La masa molar de un compuesto, la masa por mol de sus moléculas o fórmula unitaria, se utiliza para hacer la conversión entre masa y cantidad de moléculas o fórmula unitaria de la muestra.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Utilizar la constante de Avogadro para hacer conversiones entre cantidad en moles y el número de átomos, moléculas o iones en una muestra (ejemplos E.1 y E.2).

❑ 2 Calcular la masa molar de un elemento, dada su composición isotópica (ejemplo E.3).

❑ 3 Calcular la masa molar de un compuesto, dada su fórmula química.

❑ 4 Convertir masa a cantidad en moles y viceversa mediante el uso de la masa molar (ejemplo E.4).

EJERCICIOS

E.1 (a) La población aproximada de la Tierra es de 6,0 mil millones de personas. ¿Cuántos moles de personas habitan la Tierra? (b) Si toda la gente fuera recolectora de arvejas, entonces, ¿cuánto tiempo tomaría la población completa de la Tierra para recolectar 1 mol de arvejas a una velocidad de una arveja por segundo, si se trabaja 24 horas por día, los 365 días del año?

E.2 (a) Mil toneladas (1000 t, 1 t = 10^3 kg) de arena contiene cerca de 1 trillón (10^{12}) de granos de arena. ¿Cuántas toneladas de arena se necesitarán para obtener 1 mol de granos de arena? (b) Si se asume que el volumen de un grano de arena es de 1 mm^3 y la superficie de la tierra de Estados Unidos continental es $3{,}6 \times 10^6$ mi^2, ¿con qué profundidad debiera apilarse la arena en Estados Unidos si esta superficie fuese cubierta de manera uniforme con 1 mol de granos de arena?

E.3 La industria de energía nuclear extrae ^{6}Li pero no ^{7}Li a partir de muestras naturales de litio. Como consecuencia, la masa molar de muestras comerciales de litio es cada vez mayor. Las cantidades actuales de los dos isótopos son 7,42% y 92,58%, respectivamente y la masas de sus átomos son $9{,}988 \times 10^{-24}$ g y $1{,}165 \times 10^{-23}$ g, respectivamente. (a) ¿Cuál es la masa molar actual de una muestra natural de litio? (b) ¿Cuál será la masa molar cuando la cantidad de ^{6}Li se reduzca al 5,67%?

E.4 El metal cobre puede ser extraído de una solución de sulfato de cobre(II) por electrólisis (como se describe en el cap. 12). Si 29,50 g de sulfato de cobre(II) pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, se disuelven en 100, mL de agua y todo el cobre se recupera mediante electrólisis, ¿qué masa de cobre se obtendría?

E.5 Las sales Epsom consisten en sulfato de magnesio heptahidratado. Escriba sus fórmulas. (a) ¿Cuántos átomos de oxígeno hay en 5,15 g de sales Epsom? (b) ¿Cuántas fórmulas unitarias del compuesto están presentes en 5,15 g? (c) ¿Cuántos moles de moléculas de agua hay en 5,15 g de sales Epsom?

E.6 Calcule la masa molar de azufre en una muestra que consiste en 95,0% ^{32}S (masa molar 31,97 g·mol^{-1}), 0,8% ^{33}S (masa molar 32,97 g·mol^{-1}) y 4,2% ^{34}S (masa molar 33,97 g·mol^{-1}).

E.7 La masa molar de los átomos de boro en una muestra natural es 10,81 g·mol^{-1}. Se sabe que la muestra consiste en ^{10}B (masa molar 10,013 g·mol^{-1}) y ^{11}B (masa molar 11,093 g·mol^{-1}). ¿Cuáles son los porcentajes del contenido de los dos isótopos?

E.8 Calcule la masa molar del gas noble criptón en una muestra natural, que tiene 0,3% ^{78}Kr (masa molar 77,92 g·mol^{-1}), 2,3%

Copyrighted material

^{80}Kr (masa molar 79,91 g·mol^{-1}), 11,6% ^{82}Kr (masa molar 81,91·g·mol^{-1}), 11,5% ^{83}Kr (masa molar 82,92 g·mol^{-1}), 56,9% ^{84}Kr (masa molar 83,91 g·mol^{-1}) y 17,4% ^{86}Kr (masa molar 85,91 g·mol^{-1}).

E.9 ¿Cuál muestra en cada uno de los siguientes pares contiene el número mayor de moles de átomos? (a) 75 g de indio u 80, g de telurio (b) 15,0 g de P o 15,0 g de S; (c) $7,36 \times 10^{27}$ átomos de Ru o $7,36 \times 10^{27}$ átomos de Fe.

E.10 Calcule la masa, en microgramos, de (a) $5,68 \times 10^{15}$ átomos de Hg; (b) $7,924 \times 10^{-9}$ mol de átomos de Hf; (c) 3,49 µmol de átomos de Gd; (d) $6,29 \times 10^{24}$ de átomos de Sb.

E.11 ¿Qué masa de rodio contiene tantos átomos como (a) átomos de nitrógeno en 57 g de nitrógeno; (b) átomos de circonio en 57 g de circonio?

E.12 Determine la masa de cobre que tiene el mismo número de átomos que (a) 7,35 mg de potasio; (b) 7,35 mg de oro.

E.13 Calcule la cantidad (en moles) y el número de moléculas y fórmula unitaria (o átomos, si corresponde) en (a) 10,0 g de alúmina, Al_2O_3; (b) 25,92 mg de fluoruro de hidrógeno, HF; (c) 1,55 mg de peróxido de hidrógeno, H_2O_2; (d) 1,25 kg de glucosa, $C_6H_{12}O_6$; (e) 4,37 g de nitrógeno como átomos de N y como moléculas de N_2.

E.14 Convierta cada una de las siguientes masas en cantidad (en moles) y en número de moléculas (y átomos, si corresponde). (a) 1,80 kg de H_2O; (b) 49 kg de benceno (C_6H_6); (c) 100,0 g de fósforo, como átomos de P y como moléculas de P_4; (d) 5,0 g de CO_2; (e) 5,0 g de NO_2.

E.15 Calcule la cantidad (en moles) de (a) iones de Ag^+ en 2,00 g de AgCl; (b) UO_3 en $6,00 \times 10^2$ g de UO_3; (c) iones Cl^- en 4,19 mg de $FeCl_3$; (d) H_2O en 1,00 g de $AuCl_3 \cdot 2H_2O$.

E.16 Calcule la cantidad (en moles) de (a) CN^- en 1,00 g de KCN; (b) átomos de H en $2,00 \times 10^2$ mg de H_2O; (c) $CaCO_3$ en 5,00 kg de $CaCO_3$; (d) H_2O en 5,00 g de $La_2(S0_4)_3 \cdot 9H_2O$.

E.17 (a) Determine el número de fórmulas unitarias en 0,750 mol KNO_3. (b) ¿Cuál es la masa (en miligramos) de $2,39 \times 10^{20}$ fórmulas unitarias de Ag_2SO_4? (c) Estime el número de fórmulas unitarias en 3,429 g de $NaHCO_2$, formiato de sodio, utilizado en el secado e impresiones de las telas.

E.18 (a) ¿Cuántas fórmulas unitarias de CaH_2 hay en 5,294 g de CaH_2? (b) Determine la masa de $6,25 \times 10^{24}$ fórmulas unitarias de $NaBF_4$, tetrafluoroborato de sodio. (c) Calcule la cantidad (en moles) de $9,54 \times 10^{21}$ fórmulas unitarias de CeI_3· yoduro de cerio(III), un sólido hidrosoluble, amarillo brillante.

E.19 (a) Calcule la masa, en gramos, de una molécula de agua. (b) Determine el número de moléculas de H_2O en 1,00 kg de H_2O.

E.20 El octano, C_8H_{18}, es una de las moléculas típicas halladas en la gasolina. (a) Calcule la masa de una molécula de octano. (b) Determine el número de moléculas de C_8H_{18} en 1,00 mL de C_8H_{18}, cuya masa es 0,82 g.

E.21 Un químico midió 7,35 g de bromuro de cobre(II) tetrahidratado, $CuBr_2 \cdot 4H_2O$. (a) ¿Cuántos moles de $CuBr_2 \cdot 4H_2O$ se midieron? (b) ¿Cuántas moles de iones Br hay en la muestra? (c) ¿Cuántas moléculas de agua hay en la muestra? (d) ¿Qué fracción de la masa total de la muestra se debió al oxígeno?

E.22 ¿Qué masa de sulfato de cobre(II) permanecerá después de eliminar toda el agua de 100, g de CuSO4·5H_2O?

E.23 Suponga que usted compró por error 10, kg de $NaHCO_3 \cdot 10H_2O$ a \$72, en lugar de 10. kg de $NaHCO_3$ a \$80. (a) ¿Cuánta agua compró y cuánto pagó por litro de agua? (La masa de 1 L de agua es 1 kg.) (b) ¿Cuál hubiera sido un precio justo para el compuesto hidratado, valuando el agua en un costo cero?

E.24 Un químico quiso extraer el oro de 35,25 g de cloruro de oro(III) dihidratado, $AuCl_3 \cdot 2H_2O$, mediante electrólisis de una solución acuosa (esta técnica se describe en el cap. 12). ¿Qué masa de oro podría obtenerse de la muestra?

E.25 El cobre metálico reacciona con azufre elemental a temperaturas elevadas para formar CuS sólido. (a) ¿Cuántos átomos de S se requieren para una completar la reacción con 43,4 g de Cu? (b) ¿Cuántas moléculas de azufre, S_8, son necesarias? (c) ¿Qué masa de azufre es necesaria para la reacción?

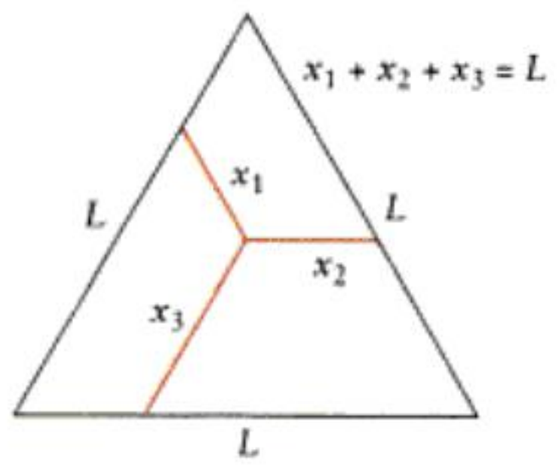
E.26 El cloroformo se produce a nivel industrial a partir del dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$). El cloroformo consiste en moléculas que contienen cinco átomos cada una y, a 20 °C, tiene una densidad de 1,492 g·cm^{-3}. Dado que 0,250 mol de moléculas de cloroformo ocupan 20,0 mL, ¿qué masa (en gramos) de dicloroetano contiene el mismo número de átomos que 25,5 g de cloroformo?

E.27 La densidad del borohidruro de sodio es 1,074 g·cm^{-3}. Si 3,93 g de borohidruro de sodio contiene $2,50 \times 10^{23}$ átomos de H, ¿cuántos moles de átomos de H hay en 28,0 cm^3 de borohidruro de sodio?

E.28 El isótopo silicio 28 fue propuesto como un nuevo estándar para las masas molares de elementos porque puede ser preparado con un grado alto de pureza. La masa de un átomo de silicio 28 es $4,64567 \times 10^{-23}$ g. Si el silicio fuera el estándar usado para la masa molar (en lugar del carbono 12), 1 mol podría ser definido como la cantidad de sustancia que contiene el mismo número de entidades como átomos en 28 g de silicio 28. En ese caso, cuál debiera ser (a) la masa molar de carbono 12; (b) la masa molar (promedio) del cloro?

E.29 Suponga que un elemento tiene dos isótopos, uno de masa m_1 y el otro de masa m_2, y que el primero constituye x% de la muestra. Dibuje un gráfico que muestre la variación de la masa media de los átomos a medida que x cambia de 0% a 100%.

E.30 Investigue ahora un modo gráfico de expresar la masa media cuando contribuyen tres isótopos de masas m_1, m_2 y m_3. Utilice el hecho de que la suma de las tres distancias mostradas en el diagrama del triángulo equilátero acompañante cumple $x_1 + x_2 + x_3 = L$, donde L es la longitud de un lado, para graficar la masa media de una muestra a medida que su composición varía en todo el espectro completo de posibilidades, que permite que x_1, x_2 y x_3 representen los porcentajes de cada isótopo.



Copyrighted material

F DETERMINACIÓN DE LAS FÓRMULAS QUÍMICAS

F.1 Composición porcentual de la masa
F.2 Determinación de las fórmulas empíricas
F.3 Determinación de las fórmulas moleculares

Muchas nuevas drogas se descubrieron al estudiar las propiedades de los compuestos extraídos de plantas o animales (fig F.1). Una vez que los químicos han extraído un compuesto biológicamente activo de un producto natural, necesitan identificar su estructura molecular para que la puedan fabricar. El primer paso para identificar la estructura molecular es determinar la fórmula empírica y el segundo paso consiste en determinar la fórmula molecular del compuesto.

La **fórmula empírica** muestra los números relativos de átomos de cada elemento presente en el compuesto.

Por ejemplo, la fórmula empírica de la glucosa, CH_2O, expresa que los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno están presentes en la relación 1:2:1. Los elementos figuran en estas proporciones sin tener en cuenta el tamaño de la muestra. Después que se determinó la fórmula empírica, el siguiente paso es determinar la fórmula molecular (sección C): la *fórmula molecular* expresa los números *reales* de los átomos de cada elemento en una molécula. La fórmula molecular para la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, significa que cada molécula de glucosa está compuesta de 6 átomos de oxígeno (**1**; configuración común de la molécula de glucosa). Nótese que la fórmula empírica da solamente la relación de los átomos de cada elemento. Por esa razón, distintos compuestos con fórmulas moleculares diferentes pueden tener la misma fórmula empírica. Por ejemplo, tanto el formaldehído, CH_2O (conservante en la solución de formalina), como el ácido acético, $C_2H_4O_2$ (ácido del vinagre), y el ácido láctico, $C_3H_6O_3$ (ácido de la leche cortada) tienen la misma fórmula empírica (CH_2O) que la glucosa.

F.1 Composición porcentual de la masa

Para determinar la fórmula empírica de un compuesto, se comienza midiendo la masa de cada elemento presente en una muestra. El resultado se informa por lo general como la composición porcentual de la masa, la masa de cada elemento expresada como porcentaje de la masa total:

$$\text{Porcentaje de la masa del elemento} = \frac{\text{masa del elemento en la muestra}}{\text{masa total de la muestra}} \times 100\% \quad (1)^*$$

Dado que la composición porcentual de la masa es independiente del tamaño de la muestra –en el lenguaje de la sección A, es una propiedad intensiva– es representativa de la composición de cualquier muestra de la sustancia. Una técnica importante para determinar la composición porcentual de la masa de un compuesto orgánico desconocido es el análisis de combustión. Los químicos suelen enviar muestras a un laboratorio o a un organismo oficial para el análisis de combustión y reciben los resultados como la composición porcentual de la masa (véase sección M).

FIGURA F.1 Los químicos en la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign usan el buque de investigación *Alpha Helix* para investigar organismos marinos que contienen compuestos de valor medicinal. Algunos de estos compuestos, con propiedades antifúngicas o antivirales se someten a análisis como los descritos en esta sección.

AUTOEVALUACIÓN F.1A Durante siglos, los aborígenes australianos han usado las hojas de los árboles de eucalipto para aliviar los dolores de garganta y otros dolores. El principal componente activo se ha identificado y se denomina eucaliptol. El análisis de una muestra de eucaliptol con una masa total de 3,16 g dio su composición como 2,46 g de carbono, 0,373 g de hidrógeno, y 0,329 g de oxígeno. Determine los porcentajes de la masa de carbono, hidrógeno, y oxígeno en el eucaliptol.

[*Respuesta*: 77,8% C, 11,8% H, 10,4% O]

AUTOEVALUACIÓN F.1B El compuesto α-pineno, un antiséptico natural que se encuentra en la resina del pino, fue usado desde épocas antiguas por los curanderos *zuni*. Una muestra de 7,50 g de α-perieno contiene 6,61 g carbono y 0,89 g de hidrógeno. ¿Cuáles son los porcentajes de la masa de carbono e hidrógeno en el α-pineno?

Si la fórmula química de un compuesto ya es conocida, su composición porcentual de la masa se puede obtener de la fórmula.

1 α-D-glucosa, $C_6H_{12}O_6$

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

EJEMPLO F.1 **Ejercicio de muestra: porcentaje de la masa de un elemento en un compuesto**

Suponga que estamos generando hidrógeno del agua para usarlo como combustible y necesitamos conocer cuanto hidrógeno puede proporcionar una masa de agua determinada. ¿Cuál es el porcentaje de la masa de hidrógeno en el agua?

SOLUCIÓN Para calcular el porcentaje de masa de hidrógeno en el agua, basta encontrar la masa de los átomos de H en 1 mol de moléculas de agua y tomando en cuenta que hay 2 moles de H en 1 mol de agua, se divide esta masa por la masa de 1 mol de H_2O y se multiplica por 100%:

$$\text{Porcentaje de la masa de H} = \frac{\text{masa total de átomos de H}}{\text{masa de las moléculas de } H_2O} \times 100\%$$

$$= \frac{(2\text{ mol}) \times (1{,}0079\text{ g·mol}^{-1})}{(1\text{ mol}) \times (18{,}02\text{ g·mol}^{-1})} \times 100\%$$

$$= 11{,}19\%$$

AUTOEVALUACIÓN F.2A Calcule el porcentaje de la masa del Cl en NaCl.

[***Respuesta***: 60,66%]

AUTOEVALUACIÓN F.2B Calcule el porcentaje de la masa de Ag en $AgNO_3$.

La composición porcentual de la masa se determina calculando la fracción de la masa total que corresponde a cada elemento presente en un compuesto y expresando la fracción como un porcentaje.

F.2 Determinación de las fórmulas empíricas

Para convertir la Composición porcentual de la masa obtenida de un análisis de combustión en una fórmula empírica, se deben usar los datos para calcular las cantidades relativas de cada tipo de átomo. El procedimiento más simple es imaginar que tenemos exactamente una muestra con una masa de 100 g. Así, la Composición porcentual de la masa nos indica la masa en gramos de cada uno de los elementos. Luego usamos la masa molar de cada elemento para convertir estas masas en la cantidad de moles y luego determinar los números relativos de los moles de cada tipo de átomo.

Veamos cómo usar este procedimiento para determinar la fórmula empírica de la vitamina C, que fue una vez identificada de este modo. Asuma que el laboratorio ha informado que la composición de una muestra de vitamina C es 40,9% de carbono, 4,58% de hidrógeno y 54,5% de oxígeno. Consideramos exactamente una muestra de 100 g, luego convertimos la masa en una cantidad de moles dividiendo el porcentaje de la masa de cada elemento por su masa molar. La masa del carbono en una muestra de vitamina C de 100 g de masa es 40,9 g. Como la masa molar del carbono es 12,01 g·mol^{-1},

$$\text{De } n = \frac{m}{M}, \qquad n_C = \frac{40{,}9\text{ g}}{12{,}01\text{ g·(mol C)}^{-1}} = 3{,}41\text{ mol C}$$

Además, de los porcentajes de la masa de hidrógeno y oxígeno, encontramos

$$n_H = 4{,}54\text{ mol H} \qquad n_O = 3{,}41\text{ mol O}$$

Entonces, en cualquier muestra de vitamina C, los átomos están presentes en la relación

3,41 C : 4,54 H : 3,41 O

AUTOEVALUACIÓN F.3A El ácido pirofosfórico tiene la composición de 2,27% de H, 34,81% de P y 62,93% de O. Determine las cantidades relativas de los átomos de H, P y O presentes en el ácido pirofosfórico.

[***Respuesta***: 100 g contienen 2,25 moles de H, 1,12 moles de P y 3,93 moles de O; 2,25 H : 1,12 P : 3,93 O]

AUTOEVALUACIÓN F.3B Use la información de la autoevaluación F.1A para encontrar las cantidades relativas de los átomos de C, H y O presentes en el eucaliptol.

Copyrighted material

Para obtener la fórmula empírica de la vitamina C, debemos expresar las relaciones de los números de átomos como los números enteros más simples. Primero, se divide cada número por el valor más pequeño (3,41), y queda una relación de 1,00:1,33:1,00. Las moléculas contienen solamente los números enteros de los átomos, y uno de estos números no es todavía un número entero. Por lo tanto, debemos multiplicar cada número por el factor correcto de modo tal que todos los números pueden ser llevados a números enteros. Como 1,33 es 4/3 (dentro del error experimental), multiplicamos los tres números por 3 para obtener 3,00:3,99:3,00, es decir aproximadamente 3:4:3. Ahora nosotros sabemos que la fórmula empírica de la vitamina C es $C_3H_4O_3$.

Los valores calculados no son exactos, porque derivan de datos experimentales, que están sujetos al error experimental.

La fórmula empírica de un compuesto se determina a partir de la composición porcentual de la masa y de las masas molares de los elementos presentes.

EJEMPLO F.2 **Determinar la fórmula empírica a partir de la composición porcentual de la masa**

La composición porcentual de la masa de un compuesto que contribuye a la coagulación de la sangre es de 76,71% de C, 7,02% de H y 16,27% de N. Determinar la fórmula empírica del compuesto.

ESTRATEGIA Convertir cada porcentaje de la masa en el número de moles que se encuentran exactamente en 100 g del compuesto y dividirlo por la masa molar del elemento. Dividir el número de moles de cada elemento por el número más pequeño. Si se obtienen números fraccionales, entonces multiplicar por el factor que da los números de moles enteros más pequeños. Como siempre, el número de cifras significativas en los datos determinará el número de cifras significativas en las cantidades calculadas.

SOLUCIÓN

Paso 1 La masa de cada elemento m_X, en exactamente 100g del compuesto, es igual al porcentaje de su masa.

$m_C = 76{,}71\text{g}$ $m_H = 7{,}02\text{g}$ $m_O = 16{,}27\text{g}$

Paso 2 Se convierte cada masa en una cantidad, n_X, en moles usando la masa molar, M_X, del elemento: $n_X = m_X/M_X$.

$$n_C = \frac{76{,}71\text{ g}}{12{,}01\text{ g}\cdot(\text{mol C})^{-1}} = 6{,}387\text{ mol C}$$

$$n_H = \frac{7{,}02\text{ g}}{1{,}0079\text{ g}\cdot(\text{mol H})^{-1}} = 6{,}96\text{ mol H}$$

$$n_N = \frac{16{,}27\text{ g}}{14{,}01\text{ g}\cdot(\text{mol N})^{-1}} = 1{,}161\text{ mol N}$$

Paso 3 Se divide cada cantidad por la cantidad más chica (1,161 moles).

$$\text{Carbono}\quad \frac{6{,}387\text{ mol}}{1{,}161\text{ mol}} = 5{,}501$$

$$\text{Hidrógeno}\quad \frac{6{,}96\text{ mol}}{1{,}161\text{ mol}} = 5{,}99$$

$$\text{Nitrógeno}\quad \frac{1{,}161\text{ mol}}{1{,}161\text{ mol}} = 1{,}000$$

Como 5,501 es aproximadamente $\frac{11}{2}$, se multiplican todos los números por 2 para obtener las relación 11,00:12,0:2,000. La fórmula empírica es $C_{11}H_{12}N_2$.

AUTOEVALUACIÓN F.4A Use la composición molar del eucaliptol calculada en la autoevaluación F.3B para determinar la fórmula empírica.

[*Respuesta*: $C_{10}H_{18}O$]

AUTOEVALUACIÓN F.4B La composición porcentual de la masa del compuesto difluoruro de tionilo es 18,59% de O, 37,25% de S y 44,16% de F. Calcule su fórmula empírica.

F.3 Determinación de las fórmulas moleculares

Hemos determinado que la fórmula empírica de la vitamina C es $C_3H_4O_3$. La fórmula empírica indica solamente que los átomos de C, H y O están presentes en la muestra en la relación 3:4:3. Sin embargo, aún no conocemos el número de cada átomo presente en una

Copyrighted material

molécula individual. La fórmula molecular podía ser $C_3H_4O_3$, $C_6H_8O_6$, $C_9H_{12}O_9$ o cualquier otro número entero múltiplo de la fórmula empírica.

Para hallar la fórmula molecular de un compuesto, es necesaria una información más, su masa molar. Luego se calculan cuántas fórmulas unitarias son necesarias para obtener la masa molar. Uno de los mejores procedimientos para determinar la masa molar de un compuesto orgánico es la espectrometría de masas. En la sección B se vio esta técnica aplicada a los átomos; aunque con importantes cambios de detalle, esencialmente la misma la técnica puede ser aplicada también a las moléculas.

Pueden encontrarse más detalles acerca de cómo se utiliza la espectrometría de masa para determinar las masas molares de compuestos en técnica 5, después del capítulo 18.

La fórmula molecular de un compuesto se determina calculando cuantas fórmulas unitarias empíricas son necesarias para obtener la masa molar del compuesto determinado.

EJEMPLO F.3 Ejercicio de muestra: determinación de la fórmula molecular de la fórmula empírica

El espectrómetro de masas se ha usado para demostrar que la masa molar de vitamina C es 176,12 $g \cdot mol^{-1}$. Dada su fórmula empírica de $C_3H_4O_3$, ¿Cuál es la fórmula molecular de la vitamina C?

SOLUCIÓN masa molar de una unidad de fórmula $C_3H_4O_3$ es

$$\begin{aligned}\text{Masa molar de } C_3H_4O_3 &= 3 \times (12{,}01\ g \cdot mol^{-1}) + 4 \times (1{,}008\ g \cdot mol^{-1}) + 3 \times (16{,}00\ g \cdot mol^{-1}) \\ &= 88{,}06\ g \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

Para hallar el número de fórmulas unitarias $C_3H_4O_3$ necesarias para explicar la masa molar de la vitamina C observada, dividimos la masa molar del compuesto por la masa molar de la fórmula unitaria empírica:

$$\frac{\text{Masa molar del compuesto}}{\text{Masa molar de la fórmula unitaria empírica}} = \frac{176{,}14\ g \cdot mol^{-1}}{88{,}06\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}000$$

Concluimos que la fórmula molecular de la vitamina C es $2 \times (C_3H_4N_3)$ o $C_6H_8N_6$.

AUTOEVALUACIÓN F.5A La masa molar del estireno, que se usa en la fabricación del plástico denominado poliestireno, es 104 $g \cdot mol^{-1}$ y su fórmula empírica es CH. Deduzca su fórmula molecular.

[*Respuesta*: C_8H_8]

AUTOEVALUACIÓN F.5B La masa molar del ácido oxálico, ácido presente en el ruibarbo, es 90,0 $g \cdot mol^{-1}$ y su fórmula empírica es CHO_2. ¿Cuál es su fórmula molecular?

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

- ❑ 1 Calcular la masa porcentual de un elemento en un compuesto a partir de su fórmula (ejemplo F.1)
- ❑ 2 Calcular la fórmula empírica de un compuesto a partir de la composición porcentual de su masa (ejemplo F.2)
- ❑ 3 Determinar la fórmula molecular de un compuesto a partir de su fórmula empírica y de su masa molar (ejemplo F.3)

EJERCICIOS

F.1 ¿Cuál es la composición porcentual de la masa de L-carnitina, $C_7H_{15}NO_3$, un compuesto que se toma como suplemento dietético para reducir la fatiga muscular?

F.2 ¿Cúal es la composición porcentual de la masa de aspartamo, $C_{14}H_{18}N_2O_5$, un edulcorante artificial que se vende como NutraSweet?

F.3 Un metal M forma un óxido con la fórmula M_2O, cuyo porcentaje de la masa del metal es 88.8%. (a) ¿Cuál es la masa molar del metal? (b) Escriba el nombre del compuesto.

F.4 Un metal M forma un óxido con la fórmula M_2O_3, cuyo porcentaje de la masa del metal es 69,9%. (a) ¿Cuál es la identidad del metal? (b) Escriba el nombre del compuesto.

Copyrighted material

F.5 Determine las fórmulas químicas del siguiente análisis. (a) La composición porcentual de la masa de criolita, un compuesto usado en la producción de aluminio, es de 32,79% de Na, 13,02% de Al y 54,19% de F. (b) Un compuesto usado para generar gas O_2 en el laboratorio tiene una composición porcentual de 31,91% de K y 28,93% de Cl, el resto es oxígeno. (c) Se encuentra que un fertilizante tiene la siguiente composición porcentual de la masa: 12,2% de N, 5,26% de H, 26,9% de P y 55,6% de O.

F.6 Determine la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos a partir de los datos de la composición de los pesos dados. (a) Talco (usado en el polvo de talco) tiene una composición de la masa de 19,2% de Mg, 29,6% de Si, 42,2% de O y 9,0% de H. (b) Sacarina, un agente edulcorante, tiene una composición de la masa de 45,89% de C, 2,75% de H, 7,65% de N, 26,20% de O y 17,50% de S. (c) El ácido salicílico, usado en la síntesis de la aspirina, tiene una composición de la masa de 60,87% de C, 4,38% de H y 34,75% de O.

F.7 En un experimento, 4,14 g de fósforo combinado con cloro producen 27,8 g de un compuesto sólido blanco. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

F.8 Un químico encontró que 4,69 g de azufre combinado con flúor producen 15,81 g de un gas. ¿Cuál es la fórmula empírica del gas?

F.9 La L–Dopa, un fármaco usado para el tratamiento de la enfermedad de Parkinson, tiene 54,82% de C, 5,62% de H, 7,10% de N y 32,46% de O. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

F.10 El hierro forma un compuesto llamado ferroceno. Su composición es de 64,56 % de C, 5,42% de H y 30,02% de Fe. ¿Cuál es la fórmula empírica del ferroceno?

F.11 El osmio forma varios compuestos moleculares con monóxido de carbono. Se analizó un compuesto amarillo suave con la siguiente composición elemental: 15,89% de C, 21,18% de O y 62,93% de Os. (a) ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? (b) Del espectro de masa del compuesto, se determinó que la molécula tiene un peso molecular de 907 $g \cdot mol^{-1}$. ¿Cuál es su fórmula molecular?

F.12 El paclitaxel, que se extrae del árbol *Taxus brevifolia* del Pacífico, tiene actividad antitumoral para el cáncer de ovario y mama. Se vende bajo el nombre comercial Taxol. En el análisis, su composición porcentual de masa es: 66,11% de C, 6,02% de H y 1,64% de N, con balance de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica del paclitaxel?

F.13 La cafeína, un estimulante del café y el té, tiene masa molar de 194,19 $g \cdot mol^{-1}$ y composición porcentual de la masa de 49,49% de C, 5,19% de H, 28,85% de N y 16,48% de O. ¿Cuál es la fórmula molecular de la cafeína?

F.14 El cacodilo, que tiene un olor a ajo intolerable y se usa en la fabricación del ácido cacodílico, un herbicida del algodón, tiene una Composición porcentual de la masa de 22,88% de C, 5,76% de H y 71,36% de As y masa molar de 209,96 $g \cdot mol^{-1}$. ¿Cuál es la fórmula molecular de la cafeína?

F.15 Al determinar la composición de un compuesto desconocido, se considera a menudo que los análisis elementales tienen un error de ± 0,5%. Solo con el uso del análisis elemental ¿Sería posible determinar si una muestra era glucosa ($C_6H_{12}O_6$) o sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$)?

F.16 En 1978, los científicos extrajeron un compuesto con propiedades antitumorales y antivirales de animales marinos del Mar Caribe. Se analizó una muestra del compuesto didemnina-A, de peso 1,78 mg, y se encontró que tenía la siguiente composición: 1,11 mg de C, 0,148 mg de H, 0,159 mg de N y 0,363 mg de O. La masa molar de didemnina-A era de 942 $g \cdot mol^{-1}$. ¿Cuál es la fórmula molecular de la didemnina-A?

F.17 El CO_2 producido por la combustión de hidrocarburos contribuye al calentamiento global. Clasifique los siguientes combustibles según el incremento del porcentaje de masa del carbono: (a) eteno, C_2H_4; (b) propanol, C_3H_7OH; (c) heptano, C_7H_{16}.

F.18 La dolomita es un carbonato combinado de calcio y magnesio. Ambos carbonatos de calcio y magnesio se descomponen con el calor para producir los óxidos de metales (MgO y CaO) y dióxido de carbono (CO_2). Si quedan 4,84 g del residuo consistente en MgO y CaO, cuando 9,66 g de dolomita se calientan hasta que la descomposición sea completa, ¿Qué porcentaje por peso de la muestra original era $MgCO_3$?

F.19 Una mezcla de $NaNO_3$ y N_2SO_4 de 5,37 g de peso tiene 1,61 g de sodio. ¿Cuál es el porcentaje por peso de $NaNO_3$ en la mezcla?

G MEZCLAS Y SOLUCIONES

G.1 Clasificación de las mezclas

G.2 Técnicas de separación

G.3 Molaridad

G.4 Dilución

La mayoría de los materiales no son ni elementos puros ni compuestos puros y tampoco son "sustancias" en el sentido técnico del término (sección A), sino mezclas de sustancias más simples. Por ejemplo, aire, sangre y agua de mar son mezclas. Muchas aleaciones, mezclas de metales, se formulan para máxima fuerza y resistencia a la corrosión. Un medicamento, tal como un jarabe de tos, es a menudo una mezcla de varios elementos que ha sido formulada para lograr un efecto biológico global. Más o menos lo mismo se puede decir de un perfume.

Los químicos deben ser capaces de especificar *cuantitativamente* la composición de las mezclas. Por ejemplo, un químico puede necesitar monitorear un contaminante, administrar una dosis o transferir una cantidad conocida de un soluto. En esta sección, usted estudiará la "concentración molar" de una sustancia en una solución. A la concentración molar se la llama, de manera informal y muy extendida, "molaridad", por lo que se usará ese término.

El nombre formal es "cantidad de la concentración de la sustancia".

Copyrighted material

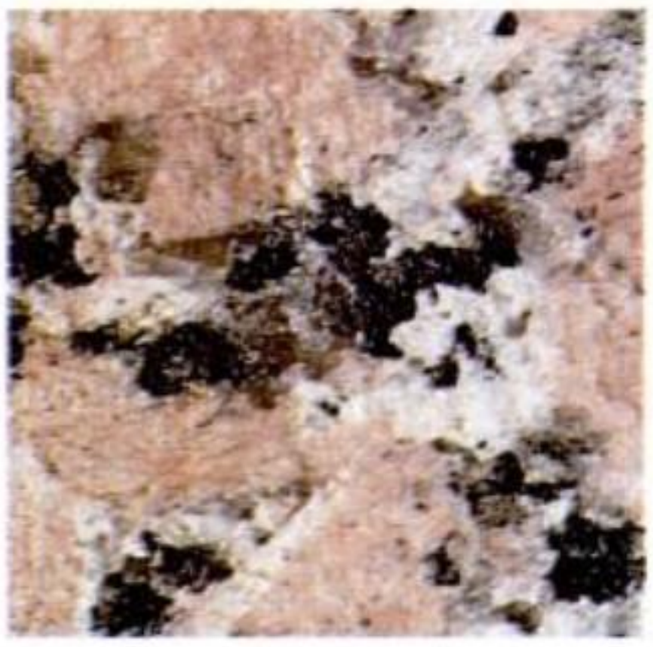


FIGURA G.1 Esta pieza de granito es una mezcla heterogénea de varias sustancias.

CUADRO G.1 Diferencias entre mezclas y compuestos

Mezcla	Compuesto
Los componentes se pueden separar usando técnicas físicas	Los componentes no se pueden separar usando técnicas físicas
La composición es variable	La composición es fija
Las propiedades están relacionadas con las de sus componentes	Las propiedades son distintas de las de sus componentes

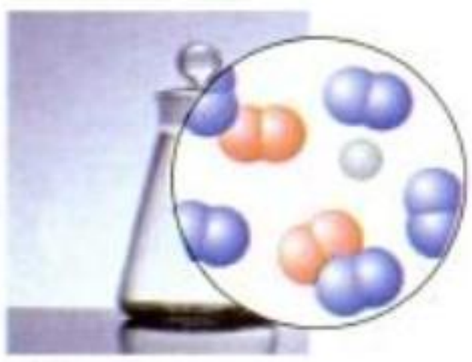
G.1 Clasificación de las mezclas

Un compuesto tiene una composición fija, mientras que una mezcla puede tener cualquier composición deseada. Hay siempre dos átomos de H por cada átomo de O en una muestra del compuesto agua, pero por ejemplo el azúcar y la arena pueden estar mezcladas en cualquier proporción. Como los componentes de una mezcla están meramente colocados unos junto a otros, retienen en ella sus propias propiedades químicas. En cambio, un compuesto tiene propiedades químicas que difieren de las de sus componentes. Las diferencias entre mezclas y compuestos se resumen en el cuadro G.1.

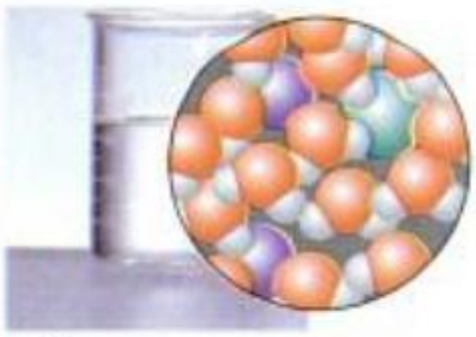
Los diferentes componentes de algunas mezclas se pueden identificar con un microscopio óptico o incluso a simple vista (fig. G.1). Así un mosaico de diferentes sustancias se denomina **mezcla heterogénea.** Muchas de las rocas que forman el paisaje son mezclas heterogéneas. La leche, que se ve como una sustancia pura, es de hecho una mezcla heterogénea: a través de un microscopio es posible ver los glóbulos individuales de grasa flotando en un líquido que es principalmente agua. El cuerpo humano es una mezcla heterogénea de miles de compuestos.

En algunas mezclas, las moléculas o iones de los componentes están tan bien entremezclados que la composición es la misma en cada parte, sin importar que la muestra sea muy pequeña. Tal tipo de mezcla se denomina **mezcla homogénea** (fig. G.2). Por ejemplo, el jarabe es una mezcla homogénea de azúcar y agua. Las moléculas de azúcar están dispersas y mezcladas totalmente con el agua, de manera que no es posible distinguir regiones o partículas separadas. Aun usando un microscopio, no se puede distinguir entre una sustancia pura y una mezcla homogénea.

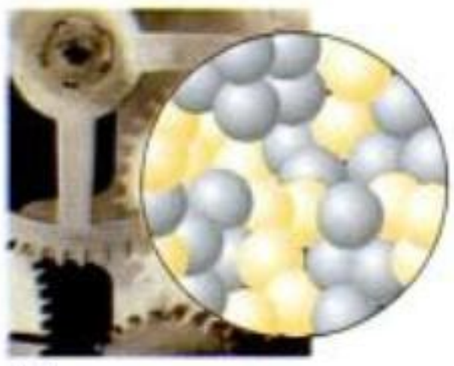
Las mezclas homogéneas son también llamadas **soluciones**. La mayoría de los materiales que nos rodean son soluciones. La cerveza de raíz es una solución consistente en su mayor parte de agua, junto con azúcar, extractos de plantas y varios aditivos. El agua de mar filtrada es una solución de sal común (cloruro de sodio) y muchas otras sustancias en agua. Cuando usamos el término cotidiano *disolver*, nos referimos al proceso de la producción de una solución. Generalmente, el componente de la solución presente en una cantidad mayor (agua en estos ejemplos) se llama **solvente** y las sustancias disueltas son los **solutos** (fig. G.3). Sin embargo, si queremos enfatizar el papel de una de las sustancias como aquella en la cual las otras están "disueltas en", podemos identificar esa sustancia como el solvente. Por ejemplo, en un jarabe denso, el azúcar puede estar presente



(a)



(b)



(c)

FIGURA G.2 Tres ejemplos de mezclas homogéneas. (a) El aire es una mezcla homogénea de muchos gases, que incluye el nitrógeno, el oxígeno y el argón aquí representados. (b) La sal de mesa disuelta en agua consiste en iones de sodio e iones de cloro entre las moléculas de agua. (c) Muchas aleaciones son mezclas homogéneas de dos o más metales. Los recuadros muestran que la mezcla es uniforme a nivel molecular.

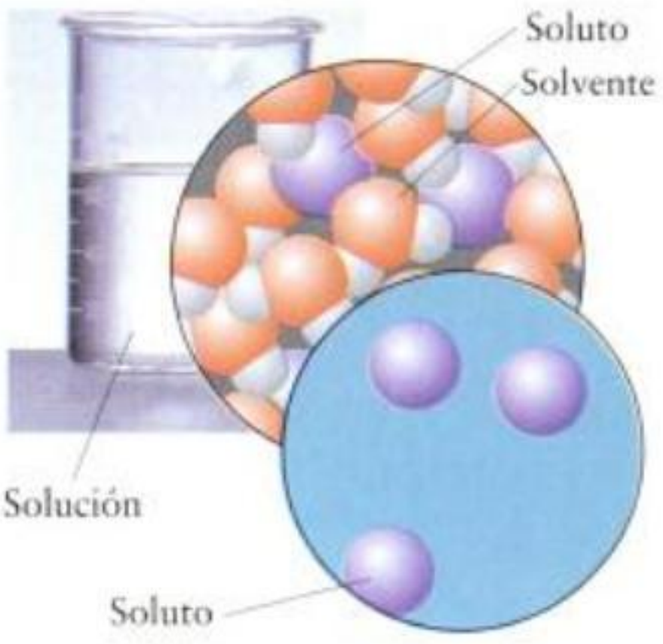


FIGURA G.3 Las soluciones son mezclas homogéneas en las cuales una sustancia, el solvente (aquí agua) está generalmente en gran exceso. Una sustancia disuelta se llama soluto.

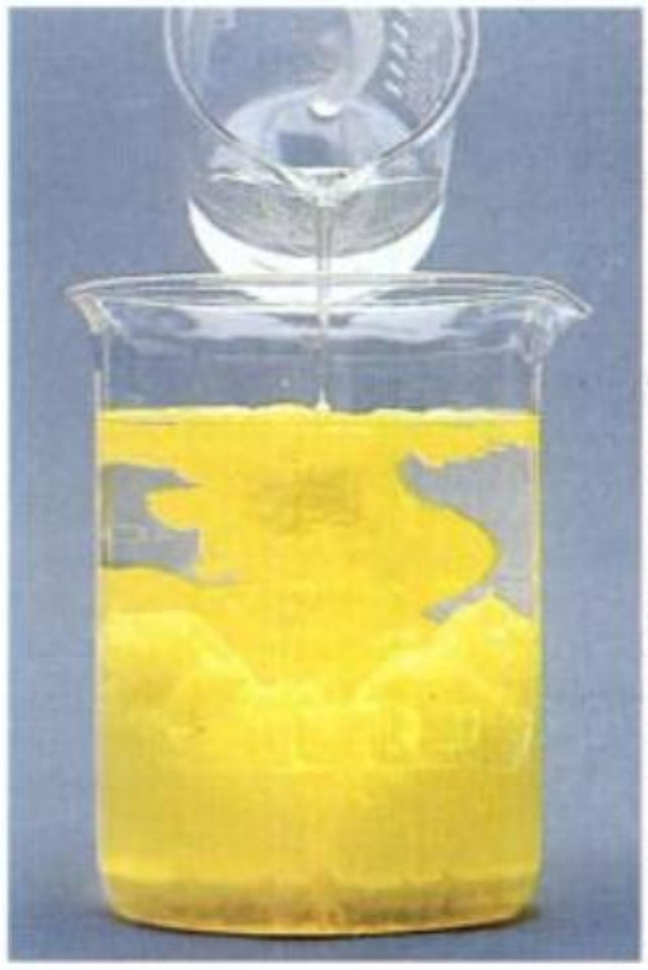
Copyrighted material

en una cantidad mucho mayor que el agua, pero el agua se considera el solvente. Normalmente, el solvente determina el estado físico de la solución (si es un sólido, un líquido o un gas).

La **cristalización** se produce cuando el soluto sale lentamente de la solución como cristales, tal vez cuando el solvente se evapora. Por ejemplo, los cristales de sal que se forman cuando el agua se evapora bordean las costas del Gran Lago Salado en Utah. En la **precipitación** un soluto sale de la solución tan rápidamente que no hay tiempo para que se formen cristales. En su lugar, el soluto forma un polvo finamente dividido llamado precipitado. La precipitación es a menudo casi instantánea (fig. G.4).

Las bebidas y el agua de mar son ejemplos de **soluciones acuosas**, soluciones en las cuales el solvente es agua. Las soluciones acuosas son muy comunes en la vida diaria y en los laboratorios químicos. Por esta razón, la mayoría de las soluciones mencionadas en el texto son acuosas. Las **soluciones no acuosas** son soluciones en las cuales el solvente no es agua. Aunque son menos comunes que las soluciones acuosas, las soluciones no acuosas tienen importantes usos. En la "limpieza a seco", la grasa y la suciedad de las telas se disuelven en un solvente líquido no acuoso tal como el tetracloroeteno, C_2Cl_4. Hay también **soluciones sólidas**, en las cuales el solvente es un sólido. Un ejemplo es el latón, una solución de cobre en cinc. Aunque las soluciones gaseosas existen, normalmente se las llama mezclas gaseosas. La atmósfera puede considerarse una gran solución gaseosa de varias sustancias en nitrógeno, su principal componente.

Las mezclas muestran las propiedades de sus componentes, pero difieren de los compuestos, como se resume en el cuadro G.1. Las mezclas se clasifican como homogéneas o heterogéneas, y las soluciones son mezclas homogéneas.



Enlace multimedia **Video:** Figure G.4 Formation of lead iodide

FIGURA G.4 La precipitación ocurre cuando se forma una sustancia insoluble. Aquí el yoduro de plomo(II), PbI_2, un sólido amarillo insoluble, precipita cuando se mezclan soluciones de nitrato de plomo(II), $Pb(NO_3)_2$, y yoduro de potasio, KI.

G.2 Técnicas de separación

Los productos naturales, tales como las enzimas y las vitaminas, se extraen invariablemente de las mezclas. Para analizar la composición de cualquier muestra, de la que sospechamos que es una mezcla, primero separamos sus componentes por medios físicos y luego identificamos cada sustancia individual obtenida (fig. G.5). Las técnicas de separación física comunes son decantación, filtración, cromatografía y destilación.

Una de las técnicas más simples, la **decantación**, hace uso de las diferencias de densidad. Un líquido flota sobre otro líquido o está sobre un sólido y se vierte. La **filtración** hace uso de las diferencias de solubilidad (la capacidad para disolverse en un solvente particular). Los componentes solubles de la mezcla se disuelven en el líquido y pasan por un filtro, mientras que los componentes sólidos insolubles no se disuelven y son capturados por el filtro. La técnica se puede usar para separar azúcar de arena porque el azúcar es soluble en agua y la arena no. La filtración es una primera etapa común en el tratamiento del agua de uso doméstico. Una técnica relacionada, que es de las más sensibles técnicas disponibles para separar una mezcla, es la **cromatografía**, que se basa en las diferentes proclividades de

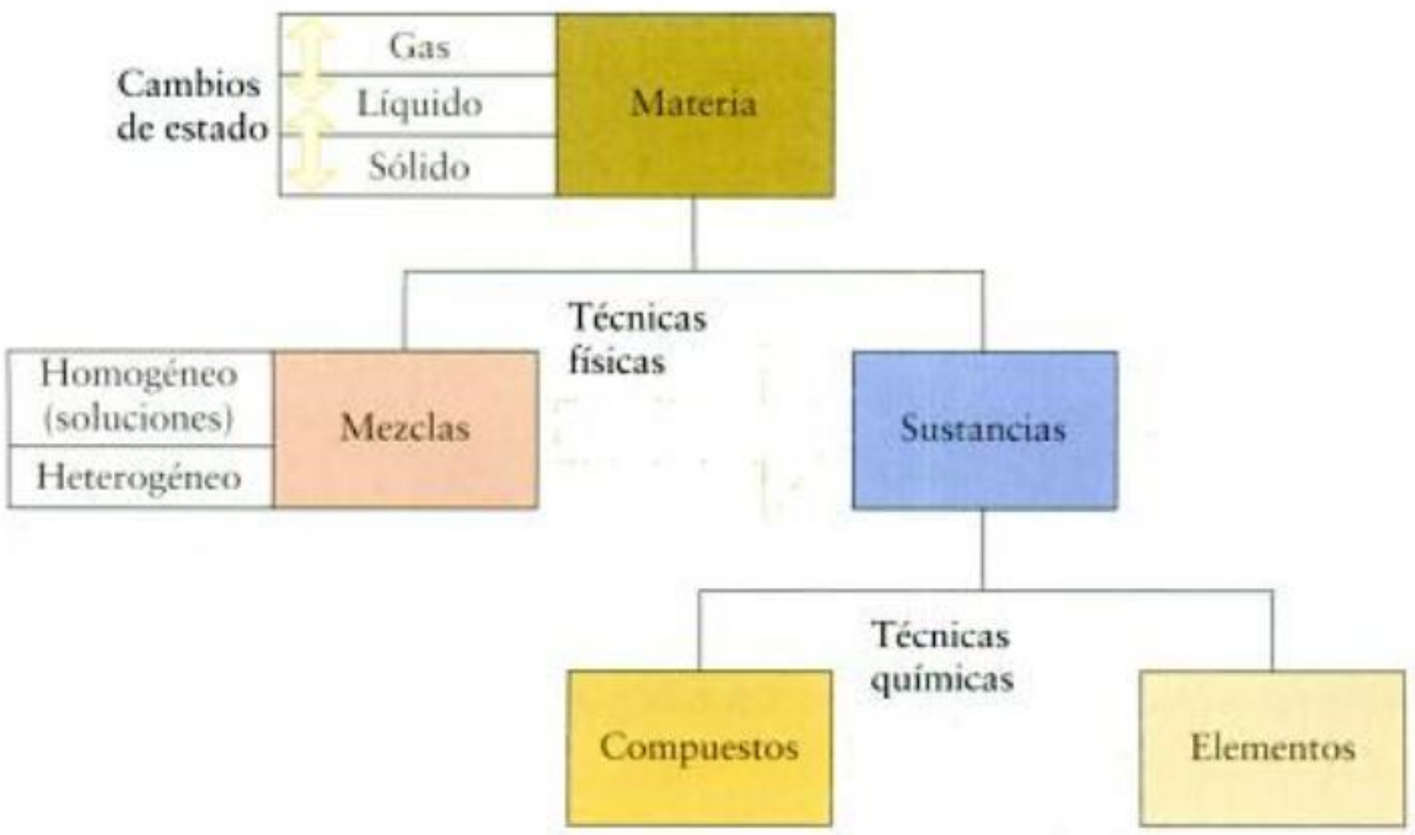


FIGURA G.5 Jerarquía de los materiales: la materia consiste de mezclas o de sustancias, las sustancias consisten en compuestos o en elementos. Las técnicas físicas de separación se usan para separar las mezclas en sustancias puras. Las técnicas químicas se usan para separar compuestos en elementos.

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

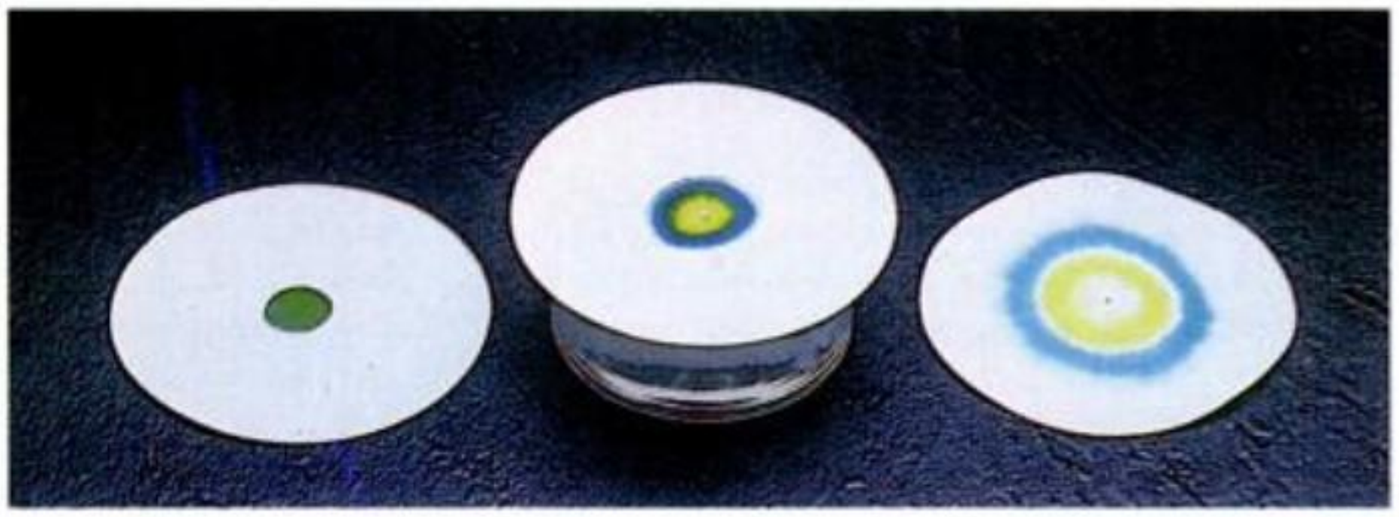


FIGURA G.6 En la cromatografía de papel, los componentes de una mezcla se separan lavándolos a lo largo de un papel (el soporte) con un solvente. Aquí se muestra una forma primitiva de la técnica. A la izquierda está un papel de filtro seco al que se le aplicó una gota de colorante verde para alimentos. Luego se vertió el solvente en el centro del papel de filtro. Los colorantes azules y amarillos que se combinan para formar el color verde, comienzan a separarse. El papel de filtro a la derecha se deja secar después que el solvente se ha esparcido hacia los bordes del papel, llevando a los dos colorantes a diferentes distancias cuando se dispersan. El soporte secado que muestra los componentes separados de una mezcla se denomina un cromatograma.

las sustancias a ser **adsorbidas,** o fijadas a las superficies (fig. G.6). La cromatografía se estudia en detalle en técnica 4, al final del Capítulo 8.

La **destilación** hace uso de las diferencias en los puntos de ebullición para separar las mezclas. Cuando se destila una solución, los componentes de la mezcla se evaporan a diferentes temperaturas y se condensan en un tubo enfriado (fig. G.7). La destilación se puede usar para sacar el agua (que hierve a 100 °C en su estado puro) de la sal de mesa (cloruro de sodio), que no funde hasta los 801 °C, la sal queda atrás cuando se evapora del agua.

Las mezclas se separan haciendo uso de las diferencias en las propiedades físicas de los componentes; las técnicas basadas en diferencias físicas incluyen decantación, filtración, cromatografía y destilación.

El primer aparato de destilación conocido, que se montó en el siglo I de la era cristiana, se atribuye a Mary la Judía, una alquimista que vivió en Oriente Medio.

G.3 Molaridad

La **concentración molar**, c, de un soluto en una solución, que comúnmente se denomina molaridad del soluto, es la cantidad de moléculas o fórmulas unitarias de soluto (en moles) dividida por el volumen de la solución (en litros).

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{cantidad de soluto}}{\text{volumen de la solución}} \quad \text{o} \quad c = \frac{\overbrace{n}^{\text{mol}}}{\underbrace{V}_{\text{L}}} \qquad (1)^*$$

Las unidades de molaridad son moles por litro ($mol \cdot L^{-1}$) y a menudo se indican como M:

$1M = 1\ mol \cdot L^{-1}$

El símbolo M se lee con frecuencia "molar". Note que $1\ mol \cdot L^{-1}$ es lo mismo que $1\ mmol \cdot mL^{-1}$. Los químicos que trabajan con bajas concentraciones de soluto también informan concentraciones molares como milimoles por litro ($mmol \cdot L^{-1}$) y micromoles por litro ($\mu mol \cdot L^{-1}$).

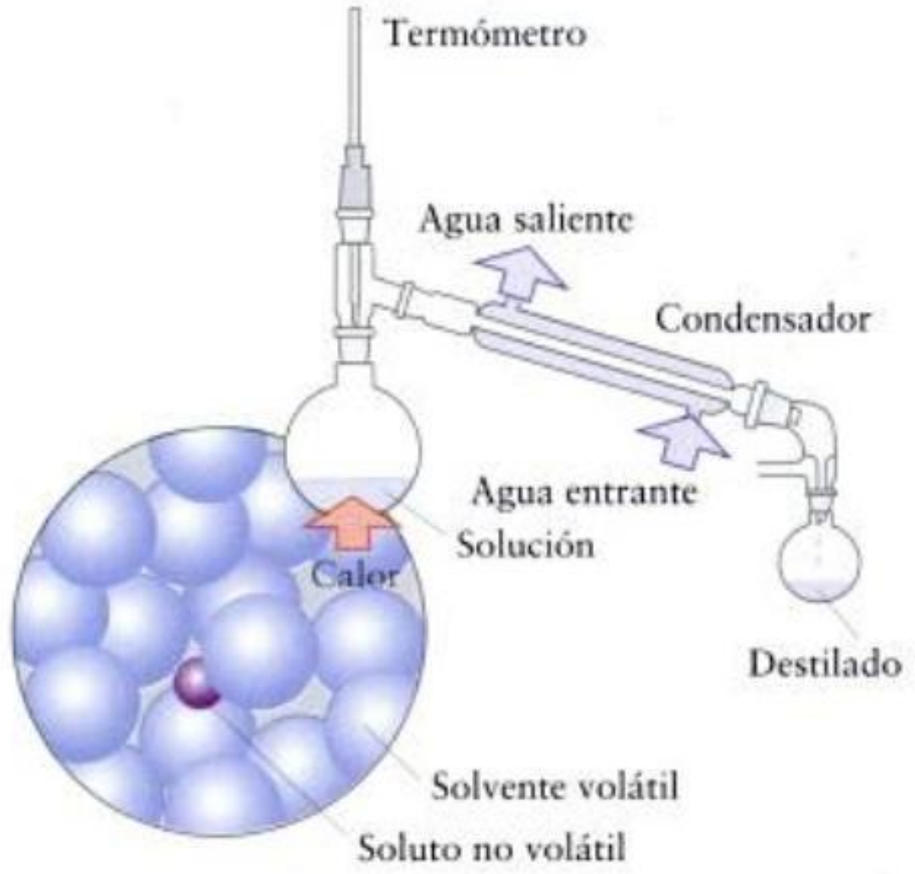


FIGURA G.7 Técnica de destilación, que se usa para separar un líquido que hierve a punto de ebullición, de un sólido o líquido disuelto con un punto de ebullición más alto. Cuando la solución se calienta, el líquido de menor punto de ebullición hierve, se condensa en un tubo rodeado de agua (el condensador) y se recoge como el destilado.

Copyrighted material

EJEMPLO G.1 Ejercicio de muestra: cálculo de la molaridad de una solución

Suponga que se disuelven 10,0 g de azúcar de caña en agua suficiente para obtener 200, ml de solución, algo que se debe hacer (con menor precisión) para preparar un vaso de limonada. La caña de azúcar es sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), que tiene una masa molar de 342 g·mol^{-1}. ¿Cuál es la molaridad de las moléculas de sacarosa en la solución?.

SOLUCIÓN Se deriva de la ecuación (1) que la molaridad de soluto en la solución es

$$c = \frac{\overbrace{(10{,}0\text{ g})/(342\text{ g·mol}^{-1})}^{n = m/M}}{\underbrace{0{,}200\text{ L}}_{V}} = \frac{10{,}0\text{ g}}{(342\text{ g·mol}^{-1}) \times (0{,}200\text{ L})} = 0{,}146\text{ mol·L}^{-1}$$

Informamos esta concentración como 0,146 M de $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq). La (aq) indica una solución acuosa. Si en lugar de 10,0 g, disolvemos 20,0 g de caña de azúcar en el mismo volumen de la solución, el azúcar estaría concentrada el doble: su molaridad sería 0,292 M de $C_{12}H_{22}O_{11}$ (aq).

AUTOEVALUACIÓN G.1A ¿Cuál es la molaridad del cloruro de sodio en una solución preparada al disolver 12,0 g de cloruro de sodio en agua suficiente para 250, mL de solución?

[*Respuesta:* 0,821 M NaCl(aq)]

AUTOEVALUACIÓN G.1B ¿Cuál es la molaridad del sulfato de sodio en una solución preparada al disolver 15,5 g de sulfato de sodio en agua suficiente para hacer 350, mL de solución?

Obsérvese que la molaridad se define en términos del volumen de la solución y no del volumen del solvente usado para preparar la solución. El modo usual para preparar una solución acuosa de una sustancia sólida con una molaridad dada es transferir una masa conocida del sólido en un matraz volumétrico, disolverlo en un poco de agua, llenar el matraz con agua hasta la marca (el enrase) y luego mezclar totalmente incluyendo los dos extremos (fig. G.8).

Al usar la molaridad de una solución para calcular la cantidad de soluto en un volumen determinado de la solución, usamos la ecuación (1) reordenándola en

$$\overbrace{n}^{\text{mol}} = \overbrace{c}^{\text{mol·L}^{-1}} \times \overbrace{V}^{\text{L}} \qquad (2)$$

donde c es la molaridad, V es el volumen y n es la cantidad. Como podemos convertir moles en masa al usar la masa molar del soluto, podemos también usar esta fórmula para calcular la masa del soluto presente en un volumen dado de la solución y de ahí estimar la masa de soluto necesaria para hacer una solución de una concentración dada.

FIGURA G.8 Los pasos para obtener una solución de molaridad conocida. Una masa conocida de soluto se coloca en un matraz aforado (izquierda). Se añade un poco de agua para disolverlo (centro). Finalmente, se adiciona agua hasta el enrase del matraz (derecha). La parte inferior del menisco de la solución (la superficie superior curvada del líquido) debería nivelarse con el enrase.

Copyrighted material

EJEMPLO G.2 Ejercicio de muestra: determinación de la masa de soluto requerida para una concentración dada

Suponga que queremos preparar 250, ml de una solución de aproximadamente 0,0380 M de $CuSO_4(aq)$ y tenemos disponible solamente sulfato de cobre(II) pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. ¿Qué masa de sólido necesitamos?

SOLUCIÓN Primero necesitamos conocer la cantidad de $CuSO_4$ en 250, mL (0,250 L) de solución:

De $n = cV$, $\quad n_{CuSO_4} = (0{,}0380\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0{,}250\ \text{L}) = 0{,}0380 \times 0{,}250\ \text{mol}$

Como 1 mol de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ contiene 1 mol de $CuSO_4$, necesitamos proporcionar

$$n_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = n_{CuSO_4} = 0{,}0380 \times 0{,}250\ \text{mol}$$

Luego, dado que la masa molar de sulfato de cobre(II) pentahidratado es 249,6 $g\cdot mol^{-1}$, esta cantidad de pentahidrato corresponde a la siguiente masa, $m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$:

De $m = nM$, $\quad m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = n_{CuSO_4} = (0{,}0380 \times 0{,}250\ \text{mol}) \times (249{,}6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 2{,}37\ \text{g}$

Concluimos que deberíamos separar cerca de 2,37 g de sulfato de cobre(II) pentahidratado. En la práctica, podemos encontrar que hemos sacado con la cuchara 2,403 g, en cuyo caso la molaridad sería de 0,0385 M $CuSO_4(aq)$.

AUTOEVALUACIÓN G.2A Calcule la masa de glucosa necesaria para preparar 150 ml de $C_6H_{12}O_6(aq)$ 0,442 M.

[*Respuesta:* 11,9 g]

AUTOEVALUACIÓN G.2B Calcule la masa de ácido oxálico necesario para preparar 50,00 ml de $C_2H_2O_4(aq)$ 0,442 M.

La molaridad se usa también para calcular el volumen de solución, *V*, que contiene una cantidad dada de soluto. Para este tipo de cálculo se reordena la ecuación (1) en

$$V = \frac{\overbrace{n}^{\text{mol}}}{\underbrace{c}_{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}} \qquad \overbrace{\phantom{V = \frac{n}{c}}}^{\text{L}} \qquad (3)$$

y luego se sustituyen los datos.

EJEMPLO G.3 Ejercicio de muestra: cálculo del volumen de la solución que contiene una cantidad determinada de soluto.

Suponga que nosotros queremos medir 0,760 mmol de CH_3COOH, ácido acético, un ácido que se encuentra en el vinagre y es frecuentemente usado en el laboratorio, y tenemos disponible CH_3COOH (aq) 0,0380 M. ¿Qué volumen de solución usaríamos?

SOLUCIÓN Para encontrar el volumen correcto, *V*, de la solución a usar, sustituimos los datos para *n* y *c* en la ecuación (3):

$$\text{De } V = \frac{n}{c},\ V = \frac{0{,}760 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}0380\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \text{L}$$

Por esa razón transferiremos 20,0 mL de la solución de ácido acético en un matraz usando una bureta o una pipeta (fig. G.9). El matraz contendrá entonces 0,760 mmoles de CH_3COOH.

AUTOEVALUACIÓN G.3A ¿Qué volumen de $C_6H_{12}O_6(aq)$ 1,25 x 10^{-3} M contiene 1,44 × 10^{-6} moles de moléculas de glucosa?

[*Respuesta*: 1,15 ml]

AUTOEVALUACIÓN G.3B ¿Qué volumen de HCl(aq) 0,358 M contiene 2,55 mmol de HCl?

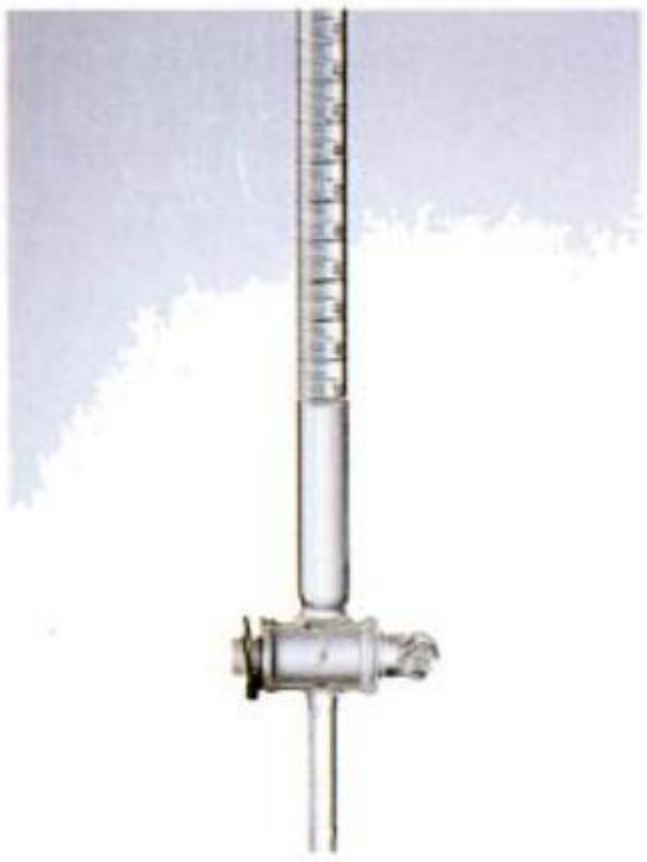


FIGURA G.9 Se calibra una bureta, de modo tal que se puede medir el volumen del líquido.

La molaridad de un soluto en una solución es la cantidad de soluto en moles dividida por el volumen de la solución en litros.

Copyrighted material

G.4 Dilución

Una práctica común en química para ahorrar espacio es almacenar una solución en forma concentrada, llamada **solución madre,** y luego **diluirla,** o reducir su concentración, para cualquier concentración que se necesite. Los químicos usan soluciones y técnicas tales como la dilución cuando necesitan un control muy preciso sobre las cantidades de las sustancias que se están manipulando, aun en muy pequeñas cantidades. Por ejemplo, la transferencia de 25,0 ml de la solución de NaOH (aq) $1,50 \times 10^{-3}$ M con la pipeta corresponde a que se transfieran tan poco como 37,5 μmol de NaOH o solamente 1,50 mg del compuesto. Una masa de este tamaño sería difícil de pesar correctamente.

Para diluir una solución madre a una concentración deseada, primero se debe usar una pipeta para transferir el volumen apropiado de la solución madre a un **matraz aforado,** que es un matraz calibrado que contiene un volumen específico. Luego adicionamos el solvente suficiente para aumentar el volumen de la solución a su valor final. La herramienta G.1 muestra cómo calcular el volumen inicial apropiado de una solución madre.

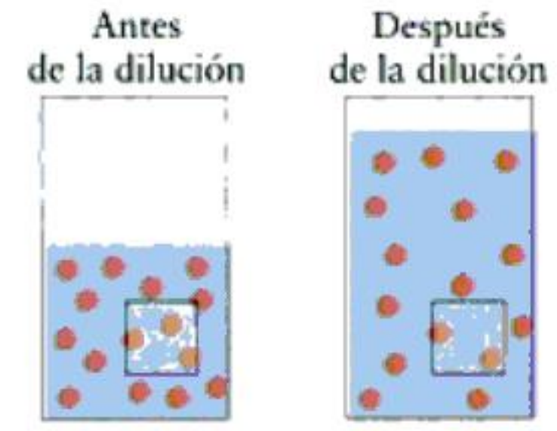


FIGURA G.10 Cuando se diluye una solución, el mismo número de moléculas de soluto ocupa un volumen mayor. Por lo tanto, el mismo volumen (indicado por el cuadrado) contendrá menor número de moléculas que en la solución concentrada.

HERRAMIENTA G.1 CÓMO CALCULAR EL VOLUMEN DE LA SOLUCIÓN MADRE REQUERIDA PARA UNA DILUCIÓN DETERMINADA

Este procedimiento se basa en una idea muy simple: aunque podamos añadir más solvente a un volumen determinado de solución, no cambiamos la cantidad de soluto (fig G.10). Después de la dilución, la misma cantidad de soluto ocupa simplemente un volumen mayor de solución.

Procedimiento

El procedimiento tiene dos pasos:

Paso 1 Calcular la cantidad de soluto, n, en la solución de volumen diluido final, V_{final}. (Ésta es la cantidad de soluto que debe transferirse el matraz aforado.)

$$n = c_{final} V_{final}$$

Paso 2 Calcular el volumen, $V_{inicial}$, de la solución madre de molaridad $c_{inicial}$ que contiene esa cantidad de soluto.

$$V_{inicial} = \frac{n}{c_{inicial}}$$

Dado que la cantidad de soluto, n, es la misma en estas dos expresiones, estas se pueden combinar en

$$V_{inicial} = \frac{c_{final} V_{final}}{c_{inicial}} \qquad \textbf{(4a)}^*$$

o se reordena en una forma fácil de recordar.

$$c_{inicial}\, V_{inicial} = c_{final}\, V_{final} \qquad \textbf{(4b)}^*$$

En la ecuación (**4b**), la cantidad de soluto en la solución final (el producto a la derecha) es la misma que la cantidad de soluto en el volumen inicial de la solución (el producto a la izquierda), $n_{final} = n_{inicial}$.

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo G.4.

EJEMPLO G.4 Ejercicio de muestra: cálculo del volumen de la solución madre a diluir

Se necesita preparar 250, mL de NaOH(aq) $1,50 \times 10^{-3}$ M a partir de una solución madre de NaOH(aq) 0,0380 M. ¿Cuánta solución madre se necesita?

SOLUCIÓN Procedemos como en la herramienta G.1.

Paso 1 De $n = c_{final} V_{final}$

$$n = (1,50 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}) \times (0,0250\ \text{L})$$
$$= (1,50 \times 10^{-3} \times 0,0250)\ \text{mol·L}^{-1}$$

Paso 2 De $V_{inicial} = \frac{c_{final} V_{final}}{c_{inicial}}$

$$V_{inicial} = \frac{(1,50 \times 10^{-3} \times 0,250)\ \text{mol}}{0,0380\ \text{mol·L}^{-1}}$$
$$= 9,87 \times 10^{-3}\ \text{L}$$

Podemos concluir que deberán medirse 9,87 mL de la solución madre en un matraz aforado de 250 ml (usando una bureta) y añadir agua hasta el enrase (fig. G.11).

AUTOEVALUACIÓN G.4A Calcule el volumen de HCl(aq) 0,0155 M que debería usarse para preparar 100 ml de una solución de HCl(aq) $5,23 \times 10^{-4}$ M.

[*Respuesta:* 3,37 ml]

AUTOEVALUACIÓN G.4B Calcule el volumen de $C_6H_{12}O_6$(aq) 0,152 M que debería usarse para preparar 25,00 ml de una solución de $C_6H_{12}O_6$(aq) $1,59 \times 10^{-5}$ M.

FUNDAMENTOS

Copyrighted material

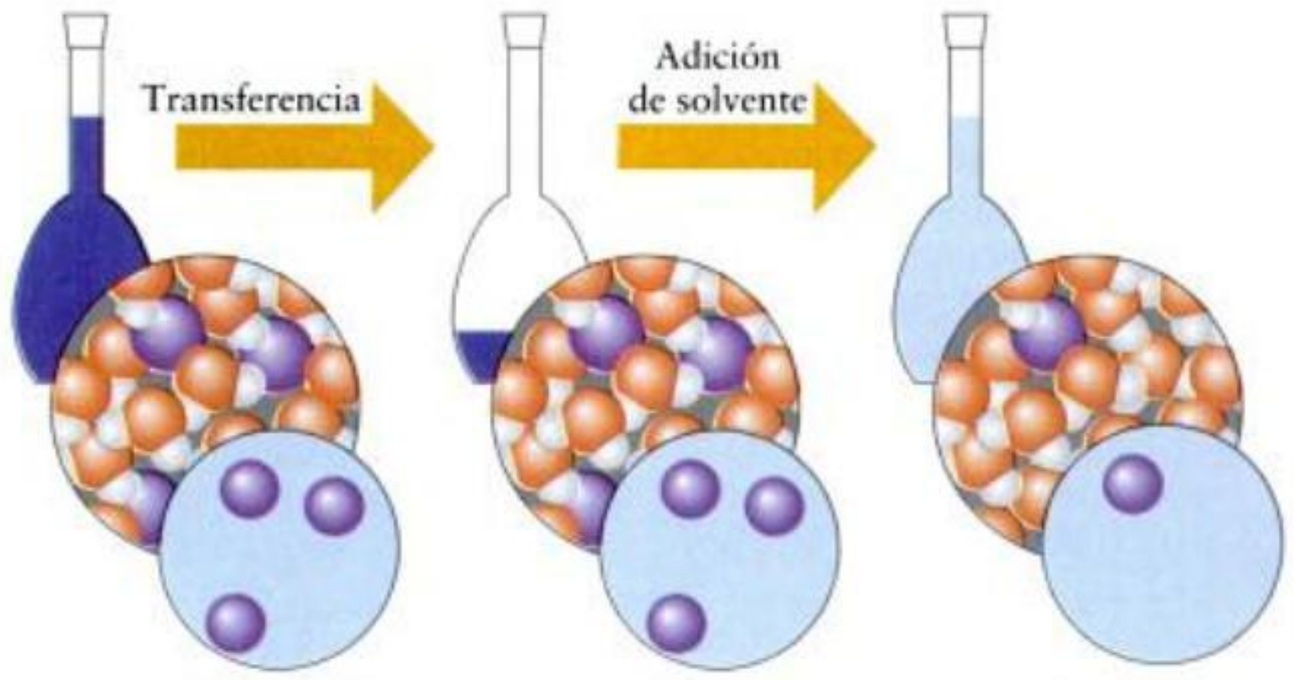


FIGURA G.11 Pasos de la dilución. Se transfiere una pequeña muestra de la solución original a un matraz aforado y luego se añade agua hasta alcanzar el enrase.

Cuando se diluye una solución en un volumen mayor, el número total de moles de soluto en la solución no cambia, pero se reduce la concentración de soluto.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Distinguir entre mezclas heterogéneas y homogéneas y describir los métodos de separación (secciones G.1 y G.2).

❑ 2 Calcular la molaridad de un soluto en una solución, el volumen de la solución y la masa del soluto, dadas las otras dos cantidades (ejemplos G.1–G.3).

❑ 3 Determinar el volumen de la solución madre necesaria para preparar una solución diluida de una molaridad determinada (herramienta G.1 y ejemplo G.4)

EJERCICIOS

G.1 ¿Qué propiedades físicas se usan para la separación de los componentes de una mezcla por (a) filtración; (b) cromatografía; (c) destilación.

G.2 La purificación de agua, en la cual el agua impura se hace potable, puede ser realizada por varios métodos. Sobre la base de la información de esta sección, sugiera un proceso físico para convertir el agua de mar en agua pura.

G.3 Identifique las siguientes mezclas como homogénea o heterogénea y sugiera una técnica para la separación de sus componentes: (a) alcohol y agua; (b) yeso y sal de mesa; (c) agua salada.

G.4 Identifique las siguientes mezclas como homogénea o heterogénea y sugiera una técnica para la separación de sus componentes: (a) gasolina y aceite de motor; (b) agua carbonatada; (c) carbón y azúcar.

G.5 Un químico que estudia las propiedades de emulsiones fotográficas necesita preparar 500,0 mL de una solución 0,179 M de $AgNO_3$(aq). ¿Qué masa de nitrato de plata debe disolverse y diluirse con agua hasta el enrase de un matraz aforado de 500,0 mL?

G.6 (a) Un químico prepara una solución disolviendo 2,345 g de $NaNO_3$ en agua suficiente para tener una solución de 200,0 mL. ¿Qué concentración molar aparecerá en la etiqueta? (b) Si el químico erróneamente usa un matraz aforado de 250,0 ml en lugar de un matraz de 200,0 mL en (a), ¿qué concentración molar de nitrato de sodio preparará realmente?

G.7 Un estudiante preparó una solución de carbonato de sodio al agregar 2,111 g del sólido en un matraz aforado de 250,0 mL y adicionando agua hasta el enrase. Algo de esta solución se transfiere a una bureta. ¿Qué volumen de la solución deberá transferir el estudiante a un matraz para obtener (a) 2,15 mmol de Na^+; (b) 4,98 mmol de CO_3^{2-}; (c) 50,0 mg de Na_2CO_3?

G.8 Un estudiante investigando las propiedades de soluciones que contienen iones carbonato, preparó una solución que contenía 7,112 g de Na_2CO_3 en un matraz de 250,0 mL de volumen. Algo de la solución se transfirió a una bureta ¿Qué volumen de la solución deberá ser dispensado de la bureta para obtener (a) 5,112 mmol de Na_2CO_3; (b) 3,451 mmol de CO_3^{2-}?

G.9 Explique cómo prepararíamos una solución 0,010 M de $KMnO_4$(aq) partiendo de (a) $KMnO_4$ sólido; (b) solución de $KMnO_4$(aq) 0,050 M.

G.10 (a) Una muestra de un volumen de 12,56 mL de una solución de K_2SO_4 (aq) 1,345 M se diluye a 250,0 mL. ¿Cuál es la concentración molar de K_2SO_4 en la solución diluida?, (b) Una muestra de un volumen de 25,00 mL de una solución de HCl(aq) 0,366 M es colocado en un frasco de reactivos con una pipeta. La muestra se transfiere a un matraz de un volumen de 125,00 mL y se diluye con agua hasta el enrase. ¿Cuál es la concentración molar de la solución de ácido clorhídrico diluido?

G.11 (a) ¿Cuál es el volumen de una solución de Na_2CO_3(aq) 0,778 M que será necesario diluir con agua a un volumen de

Copyrighted material

150,0 mL para reducir su concentración a una solución Na_2CO_3(aq) 0,234 M; (b) Un experimento requiere el uso de 60,0 mL de una solución de NaOH(aq) 0,50 M. El asistente del depósito puede solamente encontrar una botella de reactivo de la solución NaOH(aq) 2,5 M. ¿Cómo se preparará la solución NaOH(aq) 0,50 M?

G.12 Un químico disuelve 0,094 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en un matraz aforado de 500,0 mL y lo diluye con agua hasta el enrase. Se transfieren una muestra de 2,00 mL de esta solución a un segundo matraz aforado de 500,0 mL y se diluye. (a) ¿Cuál es la molaridad de la solución final del $CuSO_4$? (b) Para preparar directamente la solución, ¿qué masa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ debería pesarse?

G.13 (a) Determine la masa de sulfato de cobre(II) anhidro que se debe usar para preparar 250 mL de la solución de $CuSO_4$(aq) 0,20 M. (b) Determine la masa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ que se debe usar para preparar 250 ml de la solución de $CuSO_4$(aq) 0,20 M.

G.14 La solución de amoníaco que se compró para el depósito tiene una molaridad de 15,0 $mol \cdot L^{-1}$. (a) Determinar el volumen de la solución de NH_3(aq) 15,0 M que debe ser diluida en 500,0 mL para preparar una solución de NH_3(aq) 1,25 M. (b) Un experimento requiere solución de NH_3(aq) 0,32 M. El jefe de depósito estima que se necesitan 15,0 L de la base. ¿Qué volumen de la solución de NH_3(aq) 15,0 M se debe usar para la preparación?

G.15 Un estudiante prepara una solución poniendo 0,376 g de solución de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ y 0,129 g de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ en un matraz aforado de 250,0 ml. Luego se agrega una pequeña cantidad de agua destilada y los compuestos se mezclan en el matraz aforado hasta que se disuelvan. Después que se han disuelto, la solución se diluye con agua hasta el enrase. (a) ¿Cuál es la concentración molar de los iones cloruro en la solución final? (b) ¿Cuál es la concentración molar de los iones de Ni^{2+} en la solución final?

G.16 Para preparar una solución muy diluida es aconsejable realizar sucesivas diluciones de una única solución reactiva preparada en lugar de pesar una masa muy pequeña o medir un pequeño volumen del compuesto químico madre original. Se transfieren 0,661 g de $K_2Cr_2O_7$ a un matraz aforado de 250,0 ml para preparar una solución y luego se agrega agua hasta el enrase. Se transfiere una muestra de esta solución de 1,00 M de volumen a un matraz aforado de 500,0 ml y se diluye con agua hasta el enrase. Luego se transfieren 10,0 ml de la solución diluida a un matraz de 250,0 ml y se diluye con agua hasta el enrase. (a) ¿Cuál es la concentración final de $K_2Cr_2O_7$ en la solución? (b) ¿Qué masa de $K_2Cr_2O_7$ está en la solución final? (La respuesta a esta última pregunta da la cantidad que se debe pesar si la solución se prepara directamente.)

G.17 ¿Qué masa (en gramos) del soluto anhidro se necesita para preparar cada una de las siguientes soluciones? (a) 1,00 L de K_2SO_4(aq) 0,125 M; (b) 375, mL de la solución NaF(aq) 0,015 M; (c) 500, mL de la solución $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) 0,35 M.

G.18 Describa la preparación de cada una de las siguientes soluciones partiendo de soluto anhidro y agua y usando la medida indicada del matraz aforado: (a) 75,0 mL de la solución NaOH(aq) 5,0 M; (b) 5,0 L de la solución $BaCl_2$(aq) 0,21 M; (c) 300 ml de la solución $AgNO_3$(aq) 0,0340 M.

G.19 Practicantes de la rama de medicina alternativa conocida como homeopatía sostienen que soluciones muy diluidas de las sustancias pueden tener un efecto. ¿Es esta pretensión plausible? Para explorar esta pregunta, suponga que usted prepara una solución de una sustancia supuestamente activa, X, con una molaridad 0,10 $mol \cdot L^{-1}$, luego usted diluye 10, mL de aquella solución duplicando el volumen, duplicándolo otra vez y así sucesivamente por 90 duplicaciones en total. ¿Cuántas moléculas de X estarán presentes en 10, mL de la solución final? Comentar sobre los posibles beneficios de la solución sobre la salud.

G.20 Remítase al ejercicio G.19. ¿Cuántas diluciones sucesivas de 10 veces de la solución original serán necesarias para que quede una sola molécula X en una solución de 10, mL?

G.21 El ácido clorhídrico concentrado tiene una masa de 37,50% de HCl y una densidad de 1,205 $g \cdot cm^{-3}$. ¿Qué volumen (en mililitros) de ácido clorhídrico concentrado debe ser usado para preparar 10,0 L de una solución de HCl(aq) 0,74366 M?

H ECUACIONES QUÍMICAS

H.1 Simbología de las reacciones químicas

H.2 Equilibrio de las ecuaciones químicas

Una **reacción química** es el *proceso* de un cambio químico, la conversión de una o más sustancias en otras sustancias. Los materiales de partida se denominan **reactantes**. Las sustancias formadas se llaman **productos**. Los productos químicos disponibles en un laboratorio se denominan **reactivos**. Solo cuando un reactivo se emplea en una reacción en particular se denomina reactante. En esta sección se verá cómo usar el lenguaje simbólico de la química para describir las reacciones químicas.

H.1 Simbología de las reacciones químicas

Una reacción química se simboliza con una flecha:

Reactantes → productos

El sodio, por ejemplo, es un metal blando y brillante que reacciona vigorosamente con agua. Cuando se echa una pequeña cantidad de sodio en un recipiente con agua, se forma rápidamente gas hidrógeno e hidróxido de sodio en la solución (fig. H.1). Podemos describir esta reacción en palabras:

Sodio + agua → hidróxido de sodio + hidrógeno

Copyrighted material

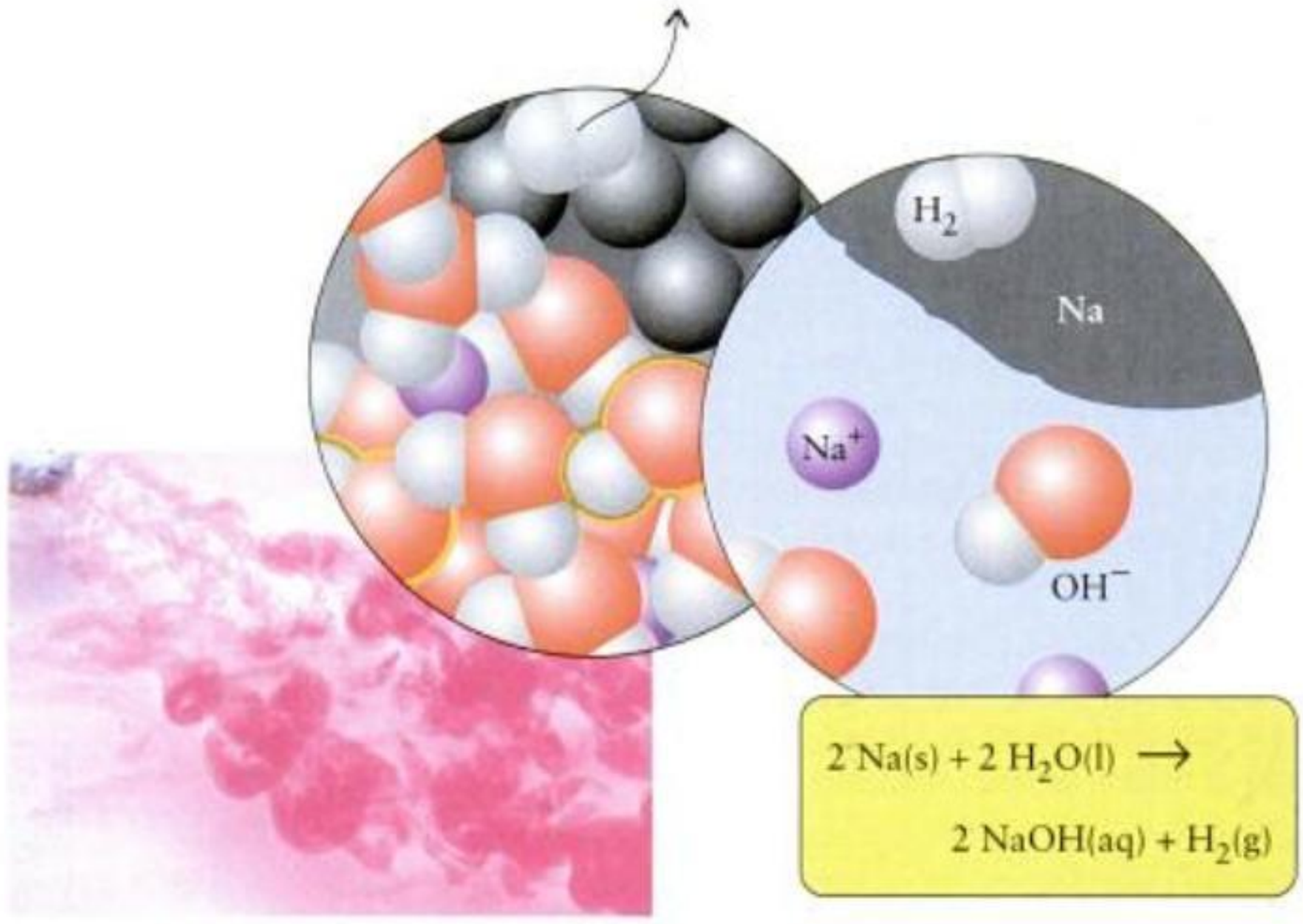


FIGURA H.1 Cuando se echa una pequeña cantidad de sodio en agua, tiene lugar una violenta reacción. Se forma gas hidrógeno e hidróxido de sodio, y el calor liberado es suficiente para fundir el sodio en forma de esfera. El color rosado se debe a la presencia de un colorante que cambia de color en presencia de hidróxido de sodio. La ecuación química muestra que dos átomos de sodio dan origen a dos iones de sodio y que dos moléculas de agua dan origen a una molécula de hidrógeno (que sale como gas) y dos iones hidróxido. Hay un reordenamiento de los compañeros, no una creación ni una aniquilación de átomos. Las moléculas de agua sin reaccionar no se muestran en el diagrama de la derecha.

o esquematizar la reacción usando fórmulas químicas:

$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

Esta expresión se denomina **ecuación esquemática,** dado que muestra lo esencial de la reacción (las identidades de los reactantes y de los productos) en términos de fórmulas químicas. Una ecuación esquemática es un resumen *cualitativo* de una reacción química.

Para resumir *cuantitativamente* las reacciones, notamos que los átomos ni se crean ni se destruyen en una reacción química, simplemente cambian de compañero. La principal evidencia para esta conclusión es que cuando se lleva a cabo una reacción en un recipiente cerrado, entonces la masa no cambia. La observación de que la masa total es constante durante una reacción química, recibe el nombre de **ley de la conservación de la masa.** Dado que los átomos ni se crean ni se destruyen, los químicos consideran cada símbolo elemental como la representación de un átomo del elemento, y luego multiplican las fórmulas por los factores adecuados para mostrar el mismo número de átomos de cada elemento a cada lado de la flecha. Se dice que la expresión resultante está **equilibrada** y se llama **ecuación química.** Por ejemplo, hay dos átomos de H a la izquierda de la ecuación anterior, pero en cambio hay tres átomos de H a la derecha. Por lo tanto, reescribimos la expresión como:

$$2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

Ahora hay cuatro átomos de H, dos átomos de Na y dos átomos de O en cada lado. La ecuación cumple con la ley de la conservación de la masa. El número que multiplica una fórmula química *completa* en una ecuación química (por ejemplo, el 2 que multiplica el H_2O) se llama **coeficiente estequiométrico** de la sustancia. Un coeficiente igual a 1 (para el H_2) no se escribe explícitamente.

Una ecuación química típica muestra también el estado físico de cada uno de los reactantes y de los productos usando un **símbolo de estado.**

(s): sólido (l): líquido (g): gas (aq): solución acuosa

Por lo tanto, para la reacción entre el sodio sólido y el agua, la ecuación química completa y equilibrada es:

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

Cuando se quiere indicar que una reacción necesita altas temperaturas, escribimos la letra griega Δ (delta) encima de la flecha. Por ejemplo, la conversión de caliza a cal viva tiene lugar a 800 °C aproximadamente y escribimos

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Algunas veces se agrega un **catalizador,** una sustancia que aumenta la velocidad de la reacción pero no se consume en ella. Por ejemplo, pentóxido de vanadio, V_2O_5, es un cata-

Copyrighted material

lizador en una etapa del proceso industrial para la producción de ácido sulfúrico. La presencia de un catalizador se indica escribiendo la fórmula del catalizador sobre la flecha de la reacción:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2\ SO_3(g)$$

Ahora llegamos a una interpretación importante de la ecuación química. Primero, notamos que la ecuación para la reacción de sodio con agua nos dice que

- Cuando cualquiera de los 2 *átomos* de sodio reaccionan con 2 *moléculas* de agua, producen 2 *fórmulas unitarias* de NaOH y 1 *molécula* de hidrógeno.

Podemos multiplicar por el número de Avogadro (sección E) y concluimos que

- Cuando 2 *moles* de átomos de Na reaccionan con 2 *moles* de moléculas de H_2O, producimos 2 *moles* de fórmulas unitarias de NaOH y 1 *mol* de moléculas de H_2.

En otras palabras, los coeficientes estequiométricos que multiplican las fórmulas químicas de cualquier ecuación química equilibrada nos indican el número relativo de moles de cada sustancia que reacciona o que se produce en la reacción.

Una ecuación química equilibrada simboliza los cambios cualitativos y cuantitativos que se producen en una reacción química. Los coeficientes estequiométricos indican los números relativos de moles de reactantes y de productos que intervienen en la reacción.

H.2 Equilibrio de las ecuaciones químicas

En algunos casos, los coeficientes estequiométricos que se necesitan para equilibrar una ecuación son fáciles de determinar. Por ejemplo, consideraremos la reacción en la cual los gases de hidrógeno y oxígeno se combinan para formar agua. Empezamos resumiendo la información cualitativa en forma de ecuación esquemática:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$$ ⚠

Usamos la señal internacional de carreteras ⚠ que indica "Peligro" para advertir que una ecuación esquemática no está equilibrada. Entonces se equilibran los átomos de hidrógeno y oxígeno.

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

Hay cuatro átomos de H y dos átomos de O a cada lado de la flecha. En esta etapa insertamos los símbolos de estado:

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

La figura H.2 es una representación gráfica de esta reacción a nivel molecular.

Una ecuación nunca debe equilibrarse cambiando los subíndices de las fórmulas químicas. Ese cambio implicaría que en la reacción intervienen sustancias diferentes. Por ejemplo, si se cambia H_2O por H_2O_2 en la ecuación esquemática y escribimos

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$

se obtiene por cierto una ecuación equilibrada. Sin embargo, es un resumen de una reacción diferente, la formación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a partir de sus elementos. Tampoco debemos escribir

$$2\ H + O \longrightarrow H_2O$$

Aunque esta ecuación esté equilibrada, se esquematiza la reacción entre los átomos de hidrógeno y oxígeno y no entre las moléculas, que son en realidad las materias de partida.

Aunque normalmente los coeficientes en una ecuación química equilibrada son números enteros lo más pequeños posible, una ecuación química se puede multiplicar por un factor y todavía ser una ecuación válida. A veces es conveniente usar coeficientes fraccionarios; por ejemplo, podemos escribir

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

si queremos que la ecuación corresponda a 1 mol de H_2.

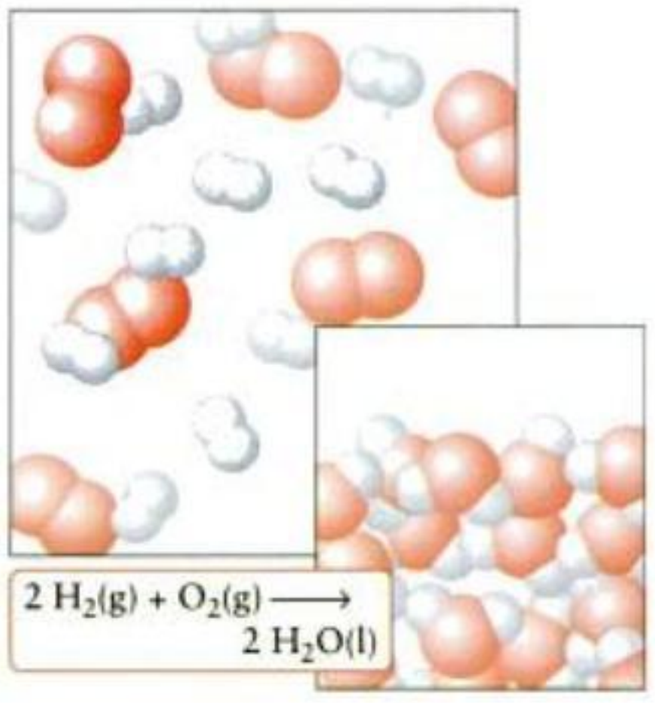


FIGURA H.2 Representación de la reacción entre hidrógeno y oxígeno con la producción de agua. No son creados ni destruidos átomos, simplemente cambian de compañeros. Por cada dos moléculas de hidrógeno que reaccionan, se consume una molécula de oxígeno y se forman dos moléculas de agua.

Copyrighted material

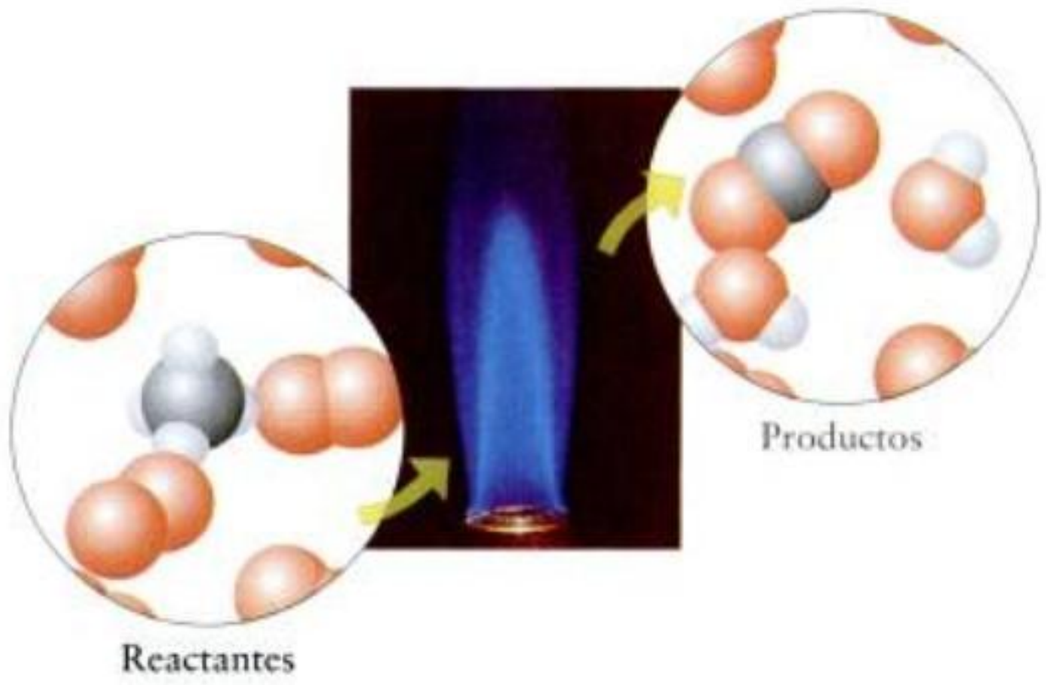


FIGURA H.3 Cuando se quema metano, se forma dióxido de carbono y agua. El color azul se debe a la presencia de moléculas de C_2 en la llama. Si el oxígeno que se suministra es insuficiente, estas moléculas de carbón se pueden pegar unas con otras y formar hollín, con lo cual se produce una llama humeante. Observe que se producen una molécula de dióxido de carbono y dos moléculas de agua por cada molécula de metano que se consume. Los dos átomos de hidrógeno presentes en una molécula de agua no tienen necesariamente que provenir de la misma molécula de metano: la Fig. ilustra el resultado final, no el resultado específico de la reacción de una molécula. El exceso de oxígeno queda sin reaccionar.

Algunas veces se necesita formar una ecuación química equilibrada a partir de la descripción de la reacción. Por ejemplo, metano, CH_4, es el principal componente del gas natural (fig. H.3). Se quema oxígeno para producir dióxido de carbono y agua, ambos formados inicialmente como gases. Para obtener la ecuación equilibrada de la reacción, primero se escribe la ecuación esquemática:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$ ⚠

Luego se equilibra la ecuación y especifican los estados. Dado que el agua se produce como un vapor, escribimos

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

AUTOEVALUACIÓN H.1A Cuando el aluminio se funde y se calienta con óxido de bario sólido, se produce una reacción vigorosa y se forman bario líquido elemental y óxido de aluminio sólido. Escriba la ecuación química para la reacción.

[***Respuesta***: $2\,Al(l) + BaO(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,Ba(l)$]

AUTOEVALUACIÓN H.1B Escriba la ecuación química equilibrada para la combustión de gas propano, C_3H_8, y la formación de gas dióxido de carbono y agua líquida.

La ecuación química expresa una reacción química en términos de fórmulas químicas; se eligen los coeficientes estequiométricos para mostrar que los átomos ni se crean ni se destruyen en la reacción.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Explicar la función de los coeficientes estequiométricos (sección H.1)

❑ 2 Escribir, equilibrar y marcar una ecuación química sobre la base de la información dada en forma de oración (sección H.2).

EJERCICIOS

H.1 Equilibre las siguientes ecuaciones químicas esquemáticas:
(a) $BCl_3(g) + H_2O(l) \rightarrow B(OH)_3(aq) + HCl(aq)$
(b) $NaNO_3(s) \rightarrow NaNO_2(s) + O_2(g)$
(c) $Ca_3(PO_4)_2(s) + SiO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} CaSiO_3(s) + CO(g) + P_4(s)$
(d) $Fe_2P(s) + S(s) \rightarrow P_4S_{10}(s) + FeS(s)$

H.2 Equilibre las siguientes ecuaciones químicas esquemáticas:
(a) $AgNO_3(s) \rightarrow Ag(s) + NO_2(g) + O_2(g)$
(b) $P_2S_5(s) + PCl_5(s) \rightarrow PSCl_3(g)$
(c) $BF_3(g) + NaH(s) \rightarrow B_2H_6(g) + NaF(s)$
(d) $LaC_2(s) + H_2O(l) \rightarrow La(OH)_3(s) + C_2H_2(g) + H_2(g)$

H.3 Escriba una ecuación química equilibrada para cada una de las siguientes reacciones. (a) El potasio metálico reacciona con agua para producir gas hidrógeno e hidróxido de potasio líquido. (b) La reacción de óxido de sodio sólido, Na_2O, y agua produce hidróxido de sodio líquido. (c) El litio metálico sólido caliente reacciona en una atmósfera de nitrógeno para producir nitruro de litio sólido, Li_3N. (d) La reacción del calcio metálico con agua conduce a la evolución del gas hidrógeno y a la formación de hidróxido de calcio acuoso, $Ca(OH)_2$.

H.4 Escriba una ecuación química equilibrada para cada una de las siguientes reacciones. (a) Un proceso por el cual el níquel se

Copyrighted material

recubre del mineral sulfuro de níquel(II) es calentar el mineral en el aire. Durante este proceso de "tostado" el oxígeno molecular reacciona con el sulfuro de níquel(II) para producir óxido de níquel(II) sólido y el dióxido de azufre gaseoso. (b) El carburo de silicio, SiC, abrasivo como el diamante, se produce al reaccionar el dióxido de silicio sólido con el elemento carbono a 2000 °C, con formación de carburo de silicio sólido y monóxido de carbono gaseoso. (c) La reacción de los gases de los elementos hidrógeno y nitrógeno se usa en la producción comercial de amoníaco gaseoso en el proceso de Haber. (d) El magnesio metálico reacciona con óxido de boro sólido, B_2O_3, para formar el elemento boro y el óxido de magnesio sólidos.

H.5 En una etapa de la producción comercial del metal hierro en un alto horno, el óxido de hierro(III), Fe_2O_3, reacciona con el monóxido de carbono para formar Fe_3O_4 sólido y dióxido de carbono gaseoso. En una segunda etapa, el Fe_3O_4 reacciona más con el monóxido de carbono para producir el elemento hierro sólido y dióxido de carbono. Escriba la ecuación equilibrada para cada etapa del proceso.

H.6 Un importante rol del ozono, O_3 de la estratósfera, es eliminar la radiación ultravioleta perjudicial de la luz solar. Un resultado es la disociación eventual del ozono gaseoso en el oxígeno molecular gaseoso. Escriba una ecuación equilibrada para la reacción de disociación.

H.7 Cuando los gases nitrógeno y oxígeno reaccionan en el cilindro de un motor de automóvil se forma gas óxido nítrico, NO. Después de que pasa a la atmósfera con otros gases del escape, el óxido nítrico reacciona con el oxígeno para producir gas dióxido de nitrógeno, uno de los precursores de la lluvia ácida. Escriba las dos ecuaciones equilibradas para las reacciones que conducen a la formación de dióxido de nitrógeno.

H.8 La reacción de trifluoruro de boro, $BF_3(g)$, con borhidrato de sodio, $NaBH_4(s)$, lleva a la formación del tetrafluoruro de boro y sodio, $NaBF_4(s)$, y gas diborano, $B_2H_6(g)$. El diborano reacciona en el aire con el oxígeno formando óxido de boro, $B_2O_3(s)$ y agua. Escriba las dos ecuaciones equilibradas que conducen a la formación del óxido de boro.

H.9 El ácido fluorhídrico se usa para grabar estrías en el vidrio porque reacciona con la sílice, $SiO_2(s)$, del vidrio. Los productos de la reacción son tetrafluoruro de silicio líquido y agua. Escriba una ecuación equilibrada para la reacción.

H.10 El compuesto $Sb_4O_5Cl_2(s)$, que ha sido investigado por sus interesantes propiedades eléctricas, se puede preparar calentando una mezcla de óxido de antimonio(III) y cloruro de antimonio, ambos sólidos. Escriba una ecuación equilibrada para la reacción.

H.11 Escribir una ecuación equilibrada para la combustión completa (reacción con oxígeno) de octano líquido, C_8H_{18}, un componente típico de los hidrocarburos de la gasolina, a gas dióxido de carbono y vapor de agua.

H.12 El aspartamo, $C_{14}H_{18}N_2O$, es un sólido usado como un edulcorante artificial. Escriba la ecuación equilibrada para su combustión a gas dióxido de carbono, agua líquida y gas nitrógeno.

H.13 La droga psicoactiva vendida como metanfetamina ("*speed*"), $C_{10}H_{15}N$, produce una serie de reacciones en el cuerpo; el resultado neto de estas reacciones es la oxidación de metanfetamina sólida por el gas oxígeno para producir gas dióxido de carbono, agua líquida y gas nitrógeno. Escriba la ecuación equilibrada para esta reacción neta.

H.14 La aspirina es el analgésico ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$. Escriba la ecuación equilibrada para la combustión del ácido acetilsalicílico sólido a gas dióxido de carbono y agua líquida.

H.15 El tiosulfato de sodio, que como pentahidrato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, forma cristales blancos grandes que se usan como "hiposulfito" en fotografía. Éste se puede preparar haciendo burbujear oxígeno a través de una solución de polisulfuro de sodio, Na_2S_5 en alcohol y agregando agua. Se forma dióxido de azufre gaseoso como producto secundario. El polisulfuro de sodio se forma por la acción del gas sulfuro de hidrógeno en una solución de sulfuro de sodio, Na_2S, en alcohol, el cual a su vez se forma por la reacción del gas sulfuro de hidrógeno, H_2S, con hidróxido de sodio sólido. Escriba las tres ecuaciones químicas que muestran cómo se prepara el hiposulfito a partir del sulfuro de hidrógeno y del hidróxido de sodio. Use (alc) para indicar el estado de las especies disueltas en alcohol.

H.16 La primera etapa en la producción de ácido nítrico por el proceso de Ostwald es la reacción del gas amoníaco con el gas oxígeno, con producción de gas óxido nítrico, NO, y agua líquida. El óxido nítrico reacciona adicionalmente con oxígeno para producir gas dióxido de nitrógeno, el cual al disolverse en agua produce ácido nítrico y óxido nítrico. Escriba las tres ecuaciones equilibradas que conducen a la producción de ácido nítrico.

H.17 El fósforo y el oxígeno reaccionan para formar dos óxidos de fósforo diferentes. El porcentaje de la masa de fósforo en uno de estos óxidos es 43,64%, en el otro es 56,34%. (a) Escriba la fórmula empírica de cada óxido de fósforo. (b) La masa molar del primer óxido es 283,33 $g \cdot mol^{-1}$ y la del último es 219,88 $g \cdot mol^{-1}$. Determine la fórmula molecular y el nombre de cada óxido. (c) Escriba una ecuación química equilibrada para la formación de cada óxido.

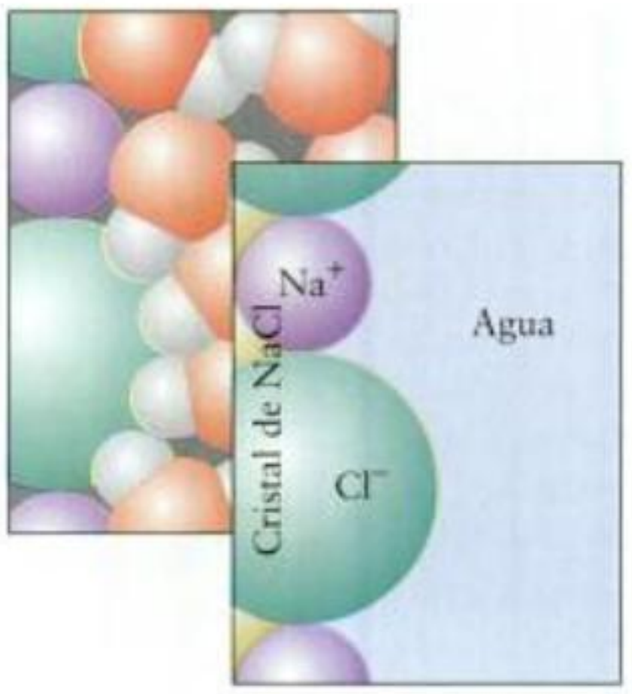
H.18 Indique cuál de los siguientes se conservan en una reacción química: (a) masa; (b) número de átomos; (c) número de moléculas; (d) número de electrones.

I SOLUCIONES ACUOSAS Y PRECIPITACIÓN

Esta sección y las dos siguientes introducen tres de los principales tipos de reacciones químicas: reacciones de precipitación, reacciones ácido–base y reacciones redox, las cuales se exponen con más profundidad en los últimos capítulos. (El cuarto tipo de reacción que se estudia en el texto, las reacciones ácido–base de Lewis, se tratan en la sección 10.2.) La mayoría de las reacciones químicas se realizan en solución, particularmente en agua; por esa razón, en esta sección, también consideramos que está presente en una solución acuosa.

I.1 Electrolitos
I.2 Reacciones de precipitación
I.3 Ecuaciones iónicas e iónicas netas
I.4 Aplicaciones de la precipitación

Copyrighted material



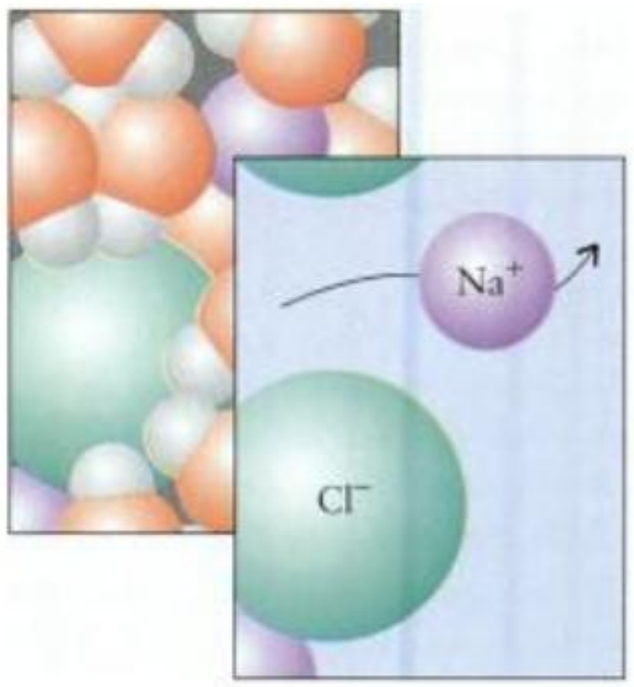


FIGURA I.1 El cloruro de sodio está formado por iones sodio e iones cloruro. Cuando el cloruro de sodio se pone en contacto con agua (izquierda), los iones se separan por las moléculas de agua y se dispersan por el solvente (derecha). La solución está formada por moléculas de agua, iones sodio e iones cloruro. No hay moléculas de NaCl presentes en la solución.

Animación: Figure I.1 NaCl dissolving

Enlace multimedia

¿Cómo se separan los iones sodio y cloruro unos de otros cuando se disuelve NaCl?

1 Acetona, C_3H_6O

2 Glucosa, $C_6H_{12}O_6$

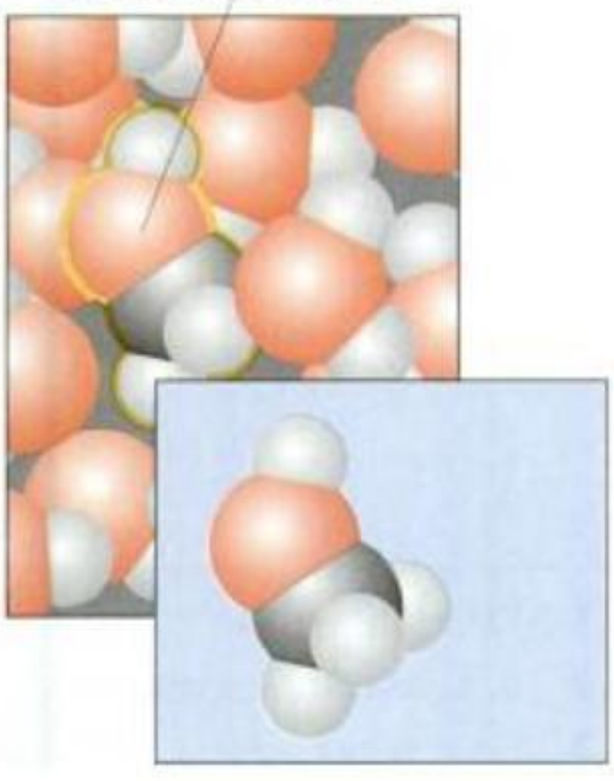


FIGURA I.2 En una solución no electrolítica, el soluto permanece como una molécula y no se rompe en iones. El metanol, CH_3OH, es un no electrolito y está presente como moléculas intactas cuando se disuelve en agua.

I.1 Electrolitos

Una sustancia soluble es aquella que se disuelve en una proporción significativa en un solvente especficado. Cuando nos referimos simplemente a la solubilidad sin mencionar el solvente, significa "soluble en agua". Una **sustancia insoluble** es aquella que no se disuelve significativamente en un solvente determinado: frecuentemente se considera que una sustancia es "insoluble" si no se disuelve más de aproximadamente 0,1 $mol \cdot L^{-1}$. A menos que se especifique otra cosa, en este texto usamos el término *insoluble* para indicar que es "insoluble en agua". Por ejemplo, carbonato de calcio, $CaCO_3$, presente en la piedra caliza y la tiza, se disuelve para formar una solución que contiene solamente 0,01 $g \cdot L^{-1}$ (correspondiente a 1×10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$) y consideramos al $CaCO_3$ como insoluble. Esta insolubilidad es importante para los paisajes: las colinas de greda y las construcciones de piedra caliza no se disuelven con el agua de lluvia natural.

Un soluto se puede presentar como iones o moléculas. Podemos identificar la forma de las partículas del soluto viendo si la solución conduce la corriente eléctrica. Dado que una corriente es un flujo de carga eléctrica, solo las soluciones que contienen iones conducen la electricidad. Hay una concentración tan minúscula de iones en agua pura (aproximadamente 10^{-7} $mol \cdot L^{-1}$) que el agua sola no conduce la electricidad. Una sustancia que se disuelve para dar una solución que conduce electricidad se denomina **electrolito**. Las soluciones electrolíticas (soluciones de electrolitos) incluyen a las soluciones acuosas de compuestos iónicos, tales como cloruro de sodio y nitrato de potasio. Los iones no se *forman* cuando se disuelve un sólido iónico; ellos existen como iones separados en el sólido, pero quedan libres de moverse en presencia de agua (fig. I.1). Los ácidos son también electrolitos: aunque son compuestos moleculares, los ácidos forman iones cuando se disuelven. Un ejemplo es el gas cloruro de hidrógeno, que existe como moléculas de HCl. En la solución, sin embargo, el HCl está presente como iones hidrógeno (junto a las moléculas de agua) y los iones cloruro. La solución se llama ácido clorhídrico.

Un **no electrolito** es una sustancia que se disuelve para formar una solución que no conduce electricidad. Las soluciones no electrolíticas (soluciones de no electrolitos) no contienen iones. Las soluciones acuosas de acetona (**1**) y glucosa (**2**) son soluciones no electrolíticas. Si se pudieran ver las moléculas individuales en una solución no electrolítica, se vería las moléculas de soluto intactas que se dispersan entre las moléculas del solvente (fig. I.2).

Un **electrolito fuerte** forma una solución en la cual el soluto está presente casi completamente como iones. El cloruro de hidrógeno es un electrolito fuerte, así como es el cloruro de sodio. La mayoría de los compuestos iónicos solubles son electrolitos fuertes. Muy pocos compuestos moleculares son electrolitos fuertes: HCl, HBr y HI son tres ejemplos. Un **electrolito débil** forma una solución en la cual el soluto está ionizado incompletamente en la solución; en otras palabras, la mayoría de las moléculas quedan intactas. El ácido acético es un electrolito débil: en la solución acuosa en concentraciones normales, solo una pequeña fracción de moléculas de CH_3COOH se separan en iones hidrógeno e iones acetato, CH_3CO_2. Un camino para distinguir los electrolitos fuertes y débiles es medir la capacidad para conducir la electricidad: para la misma concentración molar de soluto, un electrolito fuerte es mejor conductor que electrolito débil (fig.I.3)

Copyrighted material

(a) (b) (c)

FIGURA I.3 El agua pura es un mal conductor de la electricidad, tal como se muestra en la débil luz de la bombita de la parte izquierda del circuito (a). Sin embargo, cuando están presentes los iones, como en una solución de electrolito, esta solución conduce la electricidad. La capacidad conductora de la solución es baja cuando el soluto es un electrolito débil (b) pero es significativa cuando el soluto es un electrolito fuerte (c), aún cuando la concentración de soluto sea la misma en ambos casos.

Enlace multimedia **Video:** Figure I.3 The conductance of electrolytes

AUTOEVALUACIÓN I.1A Identifique cada una de las siguientes sustancias como un electrolito o como un no electrolito y prediga cuál conducirá la electricidad cuando se disuelva en agua: a) NaOH; b) Br_2.

[*Respuesta:* (a) Compuesto iónico, por tanto electrolito fuerte conduce electricidad; (b) compuesto molecular, por tanto no electrolito, no conduce electricidad]

AUTOEVALUACIÓN I.1B Identifique cada una de las siguientes sustancias como un electrolito o un no electrolito y prediga si conducirá la electricidad cuando se disuelva en agua: (a) etanol, $CH_3CH_2OH(aq)$; (b) $Pb(NO_3)_2(aq)$.

Una solución acuosa electrolítica fuerte contiene iones libres de moverse por el solvente. Los solutos en las soluciones no electrolíticas están presentes como moléculas. Solo una pequeña fracción de las moléculas de soluto en soluciones de electrolitos débiles están presentes como iones.

I.2 Reacciones de precipitación

Considere qué sucede cuando se vierte una solución de cloruro de sodio (un electrolito fuerte) en una solución de nitrato de plata (otro electrolito fuerte). Una solución de cloruro de sodio contiene cationes Na^+ y aniones Cl^-; similarmente, una solución de nitrato de plata, $AgNO_3$, contiene cationes de Ag^+ y aniones de NO_3^-. Cuando mezclamos estas soluciones acuosas, inmediatamente obtenemos un **precipitado** blanco, un sedimento turbio finamente dividido. El análisis muestra que el precipitado es cloruro de plata, AgCl, un sólido blanco insoluble. La solución incolora remanente sobre el precipitado de nuestro ejemplo contiene cationes Na^+ disueltos y aniones NO_3^-. Estos iones quedan en la solución porque el nitrato de sodio, $NaNO_3$, es soluble en agua.

En una **reacción de precipitación** se forma un producto sólido insoluble cuando mezclamos dos soluciones de electrolitos fuertes. Cuando se forma una sustancia insoluble en agua, ésta precipita inmediatamente. En la ecuación química para una reacción de precipitación, usamos (aq) para indicar las sustancias que se disuelven en agua y (s) para indicar el sólido que ha precipitado:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Una reacción de precipitación se produce cuando se mezclan soluciones de dos electrolitos fuertes y reaccionan para formar un sólido insoluble.

I.3 Ecuaciones iónicas e iónicas netas

Una **ecuación iónica completa** de una reacción de precipitación muestra de manera explícita todos los iones disueltos. Por ejemplo, la ecuación iónica completa para la precipitación del cloruro de plata que se muestra en la fig. I.4 es

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

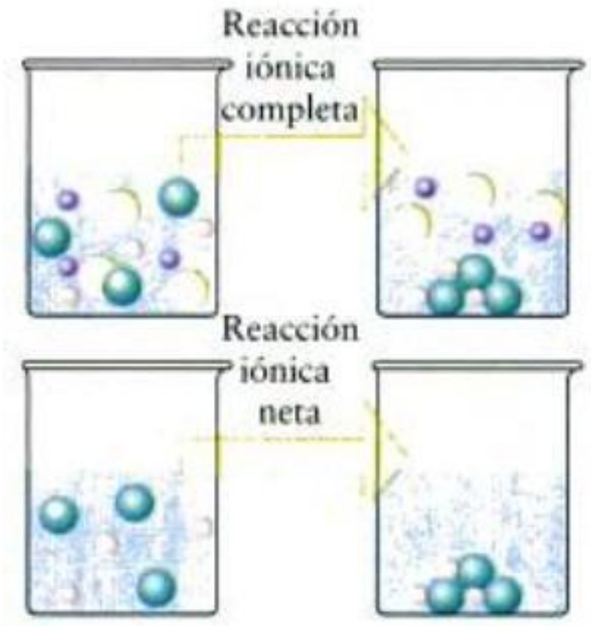


FIGURA I.4 El cloruro de plata precipita inmediatamente cuando se añade solución de cloruro de sodio a una solución de nitrato de plata. Si imaginamos la remoción de los iones espectadores de la reacción iónica completa (arriba), podremos ver el proceso esencial, la reacción iónica neta (abajo).

Enlace multimedia **Animación:** Figure I.3 Silver chloride precipitation.

¿Cómo se ordenan los iones plata y cloruro en un precipitado de AgCl cuando se mezclan las soluciones de cloruro de sodio y nitrato de plata?

Copyrighted material

Dado que los iones Na^+ y NO_3^- aparecen como reactantes y como productos, éstos no juegan un papel directo en la reacción. Éstos son **iones espectadores**, iones presentes durante la reacción pero que no sufren cambios; son como espectadores en un evento deportivo. Como los iones espectadores no sufren ningún cambio, podemos cancelarlos de cada lado de la flecha en la ecuación iónica:

$$Ag^+(aq) + \cancel{NO_3^-(aq)} + \cancel{Na^+(aq)} + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + \cancel{Na^+(aq)} + \cancel{NO_3^-(aq)}$$

Cancelando los iones espectadores queda la **ecuación iónica neta** de la reacción, que es la ecuación química que muestra el cambio neto que se da en la reacción:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

La ecuación iónica neta muestra que los iones Ag^+ se combinan con los iones Cl^- para precipitarse como cloruro de plata sólido, AgCl (véase fig. I.4). Una ecuación iónica neta focaliza nuestra atención en el cambio que se produce en la reacción química.

EJEMPLO I.1 Escritura de una ecuación iónica neta

La ecuación química de la reacción de precipitación que se produce cuando las soluciones acuosas concentradas de nitrato de bario, $Ba(NO_3)_2$ y de yodato de amonio, NH_4IO_3; se mezclan para formar yodato de bario, $Ba(IO_3)_2$, es

$$Ba(NO_3)_2(aq) + 2\ NH_4IO_3(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + 2\ NH_4NO_3(aq)$$

Se pide la ecuación iónica neta para la reacción.

ESTRATEGIA Primero, debe escribirse y equilibrarse la ecuación iónica completa en que se muestran todos los iones que se disuelven, tal como realmente existen en la solución, como iones separados y con carga eléctrica. Los sólidos insolubles se muestran como compuestos completos. A continuación, se cancelan los iones espectadores, los iones que permanecen en la solución a ambos lados de la flecha.

SOLUCIÓN La ecuación iónica completa, con todos los iones disueltos tal como existen en las soluciones antes y después de mezclarse, es

$$Ba^{2+}(aq) + \cancel{2\ NO_3^-(aq)} + \cancel{2\ NH_4^+(aq)} + 2\ IO_3^-(aq) \longrightarrow Ba(IO_3)_2(s) + \cancel{2\ NH_4^+(aq)} + \cancel{2\ NO_3^-(aq)}$$

Cancelamos los iones espectadores, NH_4^+ y NO_3^-, para obtener la ecuación iónica neta:

$$Ba^{2+}(aq) + 2\ IO_3^-(aq) \rightarrow Ba(IO_3)_2(s)$$

AUTOEVALUACIÓN I.2A Escriba la ecuación iónica neta de la reacción que tiene lugar entre una solución acuosa incolora de nitrato de plata y otra amarilla de cromato de sodio, para dar un precipitado rojo de cromato de plata.

[*Respuesta*: $2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$]

AUTOEVALUACIÓN I.2B El ión mercurio(I), Hg_2^{2+}, está formado por dos iones de Hg^+ unidos. Escribir la ecuación iónica neta para la reacción en las que las soluciones acuosas incoloras de nitrato de mercurio(I), $Hg_2(NO_3)_2$, y de fosfato de potasio, K_3PO_4, reaccionan para dar un precipitado blanco de fosfato de mercurio(I).

Una ecuación iónica completa expresa una reacción con todos los iones presentes en la solución; una ecuación iónica neta es la ecuación química que queda después de cancelar los iones espectadores.

I.4 Aplicaciones de la precipitación

Las reacciones de precipitación tienen muchas aplicaciones. Una es hacer compuestos. La estrategia es elegir las soluciones de partida para que cuando se mezclen formen un precipitado del compuesto insoluble deseado. Luego podemos separar el compuesto insoluble de la mezcla de la reacción por filtración. Otra aplicación es el análisis químico. En el **análisis cualitativo** –la determinación de las sustancias presentes en una muestra– la formación de un precipitado se usa para confirmar la identidad de ciertos iones. En el **análisis cuanti-**

En la sección 11.14 se describe con más detalle el uso de los precipitados en el análisis cualitativo.

Copyrighted material

CUADRO I.1 Reglas de solubilidad de los compuestos inorgánicos

Compuestos solubles	Compuestos insolubles
compuestos de los elementos del Grupo 1	
compuestos de amonio (NH_4^+)	carbonatos (CO_3^{2-}), cromatos (CrO_4^{2-}), oxalatos ($C_2O_4^{2-}$) y fosfatos (PO_4^{3-}), **excepto** los de los elementos del Grupo 1 y NH_4^+
cloruros (Cl^-), bromuros (Br^-) y yoduros (I^-), **excepto** los de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}*	sulfuros (S^{2-}), **excepto** los de los elementos de los Grupos 1 y 2 y NH_4^+
nitratos (NO_3^-), acetatos ($CH_3CO_2^-$), cloratos (ClO_3^-) y percloratos (ClO_4^-)	hidróxidos (OH^-) y óxidos (O^{2-}), **excepto** los de los elementos de los Grupos 1 y 2‡
sulfatos (SO_4^{2-}), **excepto** los de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+†	

* El $PbCl_2$ es ligeramente soluble.
† El Ag_2SO_4 es ligeramente soluble.
‡ El $Ca(OH)_2$ y el $Sr(OH)_2$ son moderadamente solubles; el $Mg(OH)_2$ es muy poco soluble.

tativo, el objetivo es determinar la cantidad de cada sustancia o elemento presente. En particular, en el **análisis gravimétrico,** la cantidad de sustancia presente se determina por mediciones de la masa. En esta aplicación, se precipita un compuesto insoluble, el precipitado se filtra y se pesa y se calcula la cantidad de una sustancia en una de las soluciones originales a partir de su masa (fig I.5). El análisis gravimétrico se usa en el control del medio ambiente para averiguar que cantidad de iones de un metal pesado, tal como plomo o mercurio, hay en una muestra de agua.

Para este paso utilizamos las técnicas descritas en la sección L.

El cuadro I.1 resume las pautas de solubilidad observadas para los compuestos iónicos comunes en el agua. Obsérvese que todos los nitratos y todos los compuestos comunes de los metales del Grupo 1 son solubles, de modo que son soluciones de partida útiles para las reacciones de precipitación. Se puede usar cualquier clase de iones espectadores, siempre que estos permanezcan en solución y no reaccionen de otra manera. Por ejemplo, el cuadro I.1 muestra que el yoduro de mercurio(I), Hg_2I_2, es insoluble. Se formará como precipitado siempre que las soluciones que se mezclen contengan iones Hg_2^{2+} e iones I^-.

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq) \rightarrow Hg_2I_2\ (s)$$

La ecuación iónica neta será la misma cuando cualquier compuesto de mercurio(I) se mezcla con cualquier yoduro soluble.

EJEMPLO I.2 Predicción del resultado de una reacción de precipitación

Predecir qué producto se formará probablemente al mezclar una solución de fosfato de sodio con una de nitrato de plomo. Escribir la ecuación iónica neta para la reacción.

ESTRATEGIA Decidir qué iones están presentes en las soluciones que se mezclan y considerar todas las combinaciones posibles. Usar las reglas de solubilidad del cuadro I.1 para decidir qué combinación corresponde a un compuesto insoluble y escribir la ecuación iónica neta que corresponda.

SOLUCIÓN La solución de la mezcla contendrá iones Na^+, PO_4^{3-}, Pb^{2+} y NO_3^-. Todos los nitratos y todos los compuestos de los metales del Grupo 1 son solubles, pero los fosfatos de los otros elementos son generalmente insolubles. De ahí que se puede predecir que los iones de Pb^{2+} y PO_4^{3-} formarán un compuesto insoluble y precipitará fosfato de plomo(II), $Pb_3(PO_4)_2$:

$$3\ Pb^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \rightarrow Pb_3(PO_4)_2(s)$$

Los iones Na^+ y NO_3^- son espectadores y por lo tanto se omiten en la ecuación iónica neta.

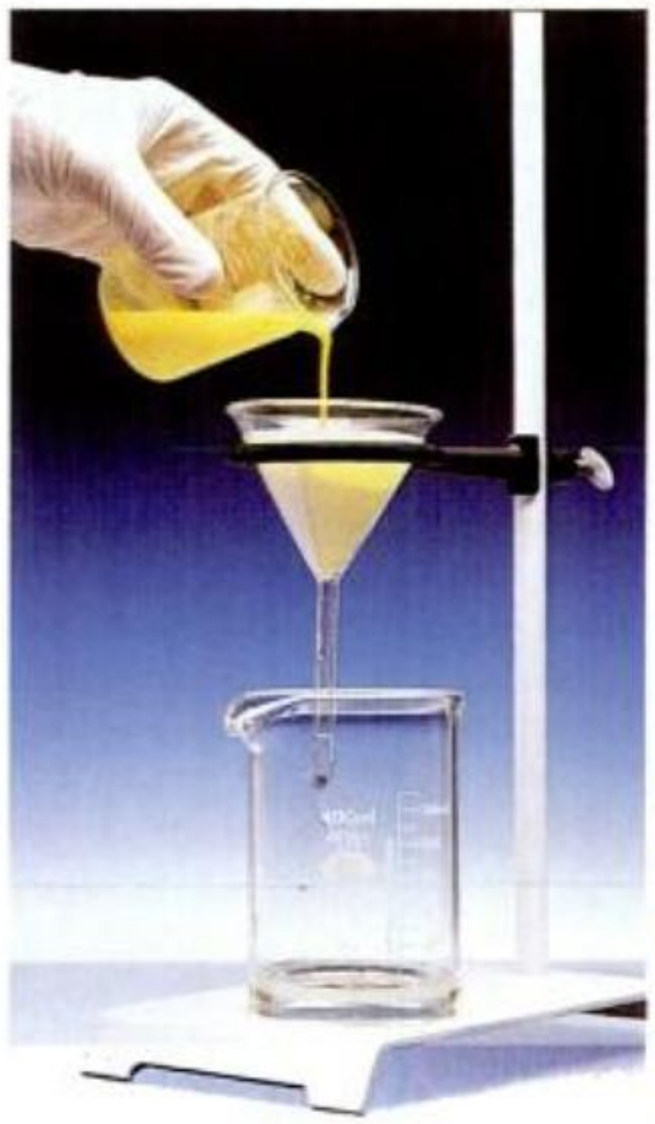


FIGURA I.5 Un paso en el análisis gravimétrico. Un ión ha salido de la solución como parte de un precipitado y está siendo filtrado. El papel de filtro, que tiene una masa conocida, se secará y luego se pesará, permitiendo así determinar la masa del precipitado.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

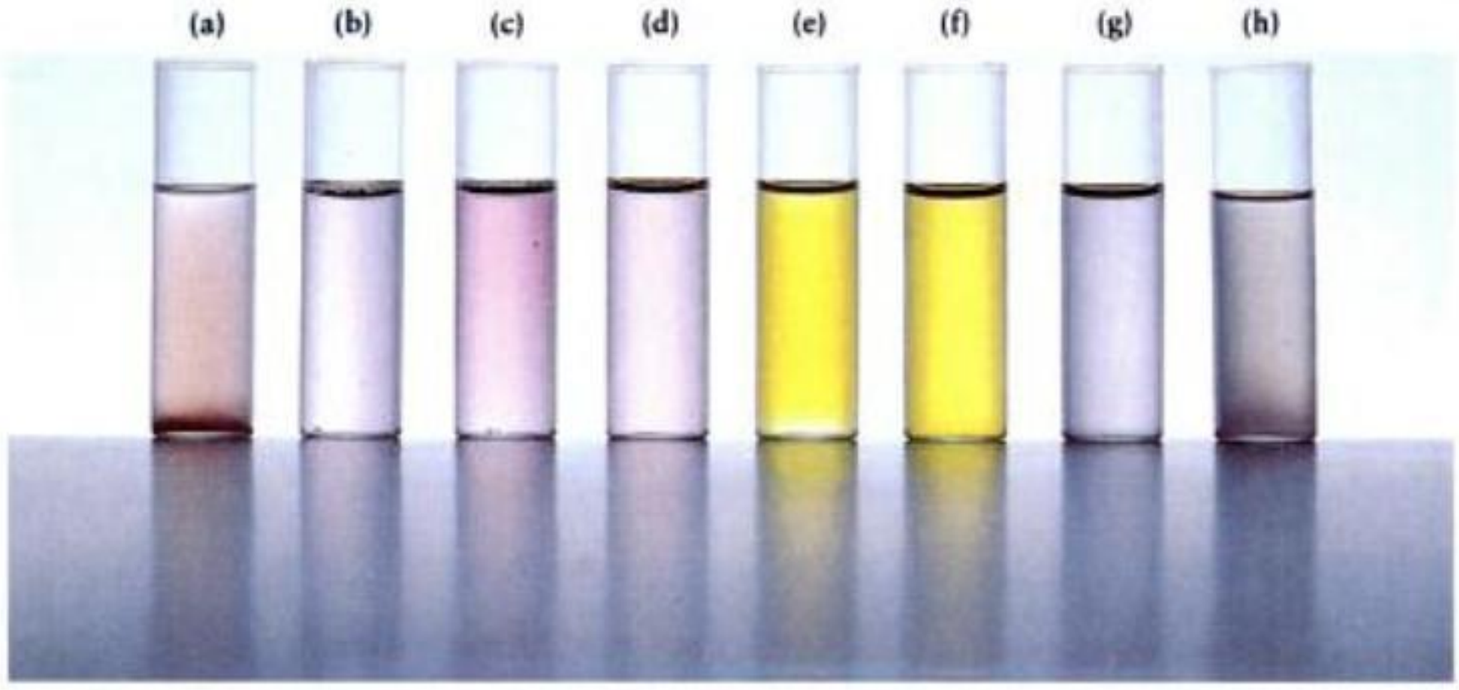


FIGURA J.1 Se puede demostrar la acidez de los productos de uso hogareño añadiendo un indicador (en este caso, extracto de repollo rojo) y observando el color resultante. El rojo indica una solución ácida y el azul una básica. De izquierda a derecha, los productos hogareños son (a) jugo de limón, (b) agua soda, (c) gaseosa lima–limón, (d) vinagre, (e) amoníaco, (f) lejía, (g) leche de magnesio y (h) detergente en agua. Obsérvese que el amoníaco y la lejía son bases tan fuertes que destruyen el colorante y en lugar de obtener el color azul esperado se obtiene un color amarillo.

Un **ácido** es un compuesto que contiene hidrógeno y reacciona con agua para formar iones hidrógeno.

Una **base** es un compuesto que produce iones hidróxido en agua.

Tales sustancias las llamaremos **ácidos y bases de Arrhenius**. Por ejemplo, el HCl es un ácido de Arrhenius, porque libera un ión hidrógeno, H^+ (un protón), cuando se disuelve en agua; el CH_4 no es un ácido de Arrhenius, porque no libera iones hidrógeno en agua. El hidróxido de sodio es una base Arrhenius, porque los iones OH^- aparecen en la solución cuando aquél se disuelve; el amonio es una base de Arrhenius porque produce iones OH^- al reaccionar con agua:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

El sodio metálico, aunque produce iones OH^- cuando reacciona con agua, no cuenta como una base de Arrhenius, porque es un elemento, no un compuesto, como lo requiere la definición.

El problema con las definiciones de Arrhenius es que son específicas para un solvente particular, agua. Cuando los químicos estudiaron los solventes no acuosos, tal como el amoníaco líquido, encontraron que un número de sustancias mostraba el mismo patrón de conducta ácido-base, pero obviamente las definiciones de Arrhenius no podían ser usadas. Un adelanto importante para nuestra comprensión de lo que significa ser un ácido o una base se produjo en 1923, cuando dos químicos que trabajaban independientemente, Thomas Lowry en Inglaterra y Johannes Brønsted en Dinamarca, tuvieron la misma idea. Ellos consideraron que el proceso clave responsable de las propiedades de los ácidos y las bases era la transferencia de un protón (un ión hidrógeno) de una sustancia a otra. La **definición de Brønsted-Lowry** para ácidos y bases es la siguiente:

Los ácidos y las bases se describen con más detalle en el capítulo 10.

Un **ácido** es un dador de protones.

Una **base** es un aceptor de protones.

Llamaremos a estas sustancias "ácidos y bases de Brønsted" o más simple "ácidos y bases" porque la definición de Brønsted-Lowry es una de las más aceptadas actualmente y la utilizada en todo este texto.

1 Ión hidronio, H_3O^+

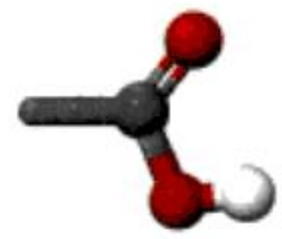
Consideramos primero los ácidos. Cuando una molécula de un ácido se disuelve en agua, dona un ión hidrógeno, H^+, a una de las moléculas de agua y se forma un *ión hidronio*, H_3O^+ (**1**). Por ejemplo, cuando el cloruro de hidrógeno, HCl, se disuelve en agua, libera un ión hidrógeno al agua y la solución resultante tiene iones hidronio e iones cloruro.

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

El cloruro de hidrógeno, HCl, y el ácido nítrico, HNO_3, son ácidos Brønsted. Las moléculas de ambos compuestos contienen átomos de hidrógeno que pueden cederse como protones a otras sustancias. Ambos compuestos forman iones hidronio en agua. El meta-

Copyrighted material

no, CH_4, no es un ácido de Brønsted. Aunque contiene hidrógeno, no libera fácilmente iones hidrógeno a otras sustancias. El ácido acético, CH_3COOH, libera *un* ión hidrógeno que proviene del átomo de hidrógeno del grupo carboxilo, —COOH (**2**) al agua y a otras sustancias. Como el HCl y el HNO_3, el ácido acético es un **ácido monoprótico**, un ácido que puede donar solamente un protón de cada molécula. El ácido sulfúrico, H_2SO_4, puede liberar sus hidrógenos sus iones –uno mucho más fácilmente que el otro– y así es un ejemplo de **ácido poliprótico**, un ácido que puede ceder más de un protón de cada molécula.



2 Grupo carboxilo, —COOH

El **átomo de hidrógeno ácido** de un compuesto es el átomo de hidrógeno que puede ser liberado como protón. A menudo está escrito como el primer elemento en una fórmula molecular, como en el HCl y el HNO_3. Sin embargo, en los ácidos orgánicos, tal como el ácido acético, es más ilustrativo escribir las fórmulas para mostrar el grupo carboxilo, —COOH, explícitamente, lo cual se hace más fácil recordar que el átomo de H en este grupo de átomos es un ácido. Así, podemos reconocer inmediatamente de sus fórmulas que el HCl, el H_2CO_3 (ácido carbónico), el H_2SO_4 (ácido sulfúrico) y el C_6H_5COOH (ácido benzoico) son ácidos pero que el CH_4, NH_3 (amoníaco) y el $CH_3CO_2^-$ (ión acetato) no lo son. Los oxácidos comunes, ácidos que contienen oxígeno, se comentaron en la sección D y se enumeran en el cuadro D.1.

Ahora considere las bases, que son especies que aceptan protones. Primero, podemos ver que los iones hidróxido son bases, porque aceptan protones de los ácidos para formar moléculas de agua

$$OH^-(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq)$$

De ello se sigue que el hidróxido de sodio es una base de Brønsted, porque aporta iones OH^-, que aceptan protones. El amoníaco es una base porque, como se ve en la ecuación (1), acepta protones del agua y forma iones NH_4^+.

AUTOEVALUACIÓN J.1A ¿Cuáles de los siguientes compuestos son ácidos o bases de Brønsted en agua? (a) HNO_3; (b) C_6H_6; (c) KOH; (d) C_3H_5COOH.

[***Respuesta***: (a) y (d) son ácidos; (b) ni es ácido ni es base; (c) es una base.]

AUTOEVALUACIÓN J.1B ¿Cuáles de los siguientes compuestos son ácidos o bases de Brønsted en agua? (a) KCl; (b) HClO; (c) HF; (d) $Ca(OH)_2$

Los ácidos son moléculas o iones dadores de protones. Las bases son moléculas o iones aceptores de protones.

J.2 Ácidos y bases fuertes y débiles

Se vio en la sección I.1 que los electrolitos se clasifican en fuertes o débiles de acuerdo con el grado en que están presentes como iones en la solución. Clasificamos los ácidos y las bases en una forma similar. En estas definiciones, el término **desprotonación** significa la pérdida de un protón y **protonación** significa la ganancia de un protón:

Un **ácido fuerte** está completamente ionizado en solución.

Un **ácido débil** está parcialmente ionizado en solución.

Una **base fuerte** está completamente protronada en solución.

Una **base débil** está parcialmente protonada en solución.

Con frecuencia se usan los términos *ionizado* y *disociado* en lugar de "desprotonado".

Por "completamente ionizado" entendemos que *cada* molécula o ión de ácido ha perdido el protón de su átomo de hidrógeno ácido al transferirlo con ión hidrógeno a una molécula de solvente. "Completamente protonado" significa que *cada* especie de base ha adquirido un protón. Por "incompletamente desprotonado" o "incompletamente protonado" entendemos que solo una fracción (normalmente una fracción muy pequeña) de las moléculas o iones ácidos han perdido átomos de hidrógeno ácidos como protones o solamente una pequeña fracción de las especies de base han adquirido protones.

Copyrighted material

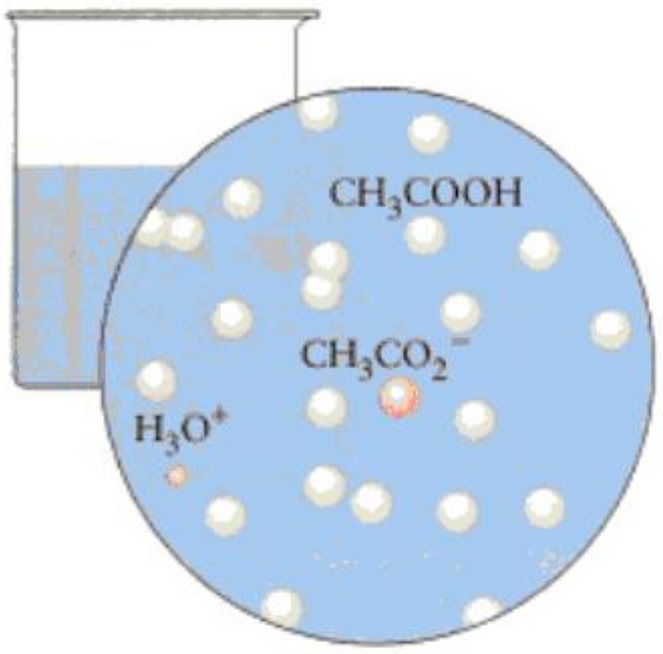


FIGURA J.2 El ácido acético, como todos los ácidos carboxílicos, es un ácido débil en agua. Esta clasificación significa que la mayor parte de ácido permanece como moléculas de ácido acético, CH_3COOH; sin embargo, una pequeña proporción de estas moléculas ceden un ión hidrógeno a una molécula de agua para formar iones hidronio, H_3O^+, e iones acetato, $CH_3CO_2^-$.

Otra vez, analizamos primero los ácidos. El cloruro de hidrógeno es un ácido fuerte en agua. Una solución de cloruro de hidrógeno y agua, que llamamos ácido clorhídrico, contiene iones hidronio, iones cloruro y virtualmente no contiene moléculas de HCl.

$$HCl\,(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

El ácido acético, por otra parte, es un ácido débil en agua. Solo una pequeña fracción de sus moléculas sufren desprotonación, de acuerdo con la ecuación

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^-(aq) + CH_3CO2^-(aq)$$

y el soluto consiste principalmente de las moléculas de CH_3COOH (fig. J.2). Más adelante (capítulo 10), se verá cómo mostrar que el $CH_3COOH(aq)$ 0,1 M contiene solo alrededor de un ión CH_3CO2^- por cada 100 moléculas de ácido acético usadas para preparar la solución.

El cuadro J.1 resume todos los ácidos fuertes comunes en agua. Se incluyen tres ácidos que a menudo se encuentran como reactivos en los laboratorios: ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico (con respecto a la pérdida de un protón de cada molécula de H_2SO_4). La mayoría de los ácidos son débiles en agua. Todos los ácidos carboxílicos son débiles en agua.

Ahora, consideremos las bases fuertes y débiles. Las bases fuertes comunes son fáciles de recordar: son los hidróxidos y óxidos de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, tal como el óxido de calcio (véase el cuadro J.1). Cuando un óxido se disuelve en agua, los iones óxido, O^{2-}, aceptan protones para formar iones hidróxido:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$$

Los hidróxidos, como el hidróxido de sodio y el hidróxido de calcio, son también bases fuertes en agua:

$$H_2O(l) + OH^-(aq) \longrightarrow OH^-(aq) + H_2O(l)$$

Aun cuando un ión hidróxido es una base fuerte y está protonada en agua, sobrevive efectivamente. Todas las otras bases comunes son bases débiles en agua. El amoníaco es una base débil en agua. En su solución acuosa, existe casi completamente como moléculas de NH_3, con una pequeña proporción –generalmente menor que una en cien moléculas a concentraciones normales– de cationes NH_4^+ y aniones OH^-. Otras bases débiles comunes son las aminas, compuestos malolientes que derivan del amoniaco al reemplazar uno o más de sus átomos de hidrógeno por un grupo orgánico. Por ejemplo, el reemplazo de un átomo de hidrógeno en el NH_3 por un grupo metilo $–CH_3$ (3), forma la metilamina, CH_3NH_2 (4). El reemplazo de los tres átomos del NH_3 por grupos metilos da la trimetilamina, $(CH_3)_3N$ (5), una sustancia que se encuentra en el pescado en descomposición y en los perros sucios.

3 Grupo metilo, $—CH_3$

4 Metilamina, CH_3NH_2

5 Trimetilamina, $(CH_3)_3N$

CUADRO J.1 Los ácidos y bases fuertes en agua

Ácidos fuertes	Bases fuertes
ácido bromhídrico, HBr(aq)	hidróxidos del Grupo 1
ácido clorhídrico, HCl(aq)	hidróxidos de metales alcalinotérreos*
ácido yodhídrico, HI(aq)	óxidos de los Grupos 1 y 2
ácido nítrico, HNO_3	
ácido clórico, $HClO_3$	
ácido perclórico, $HClO_4$	
ácido sulfúrico, H_2SO_4 (a HSO_4^-)	

* $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

En una reacción de neutralización en agua, el ácido reacciona con la base para producir una sal (y agua si la base es fuerte); el resultado neto de la reacción entre las soluciones de un ácido fuerte y una base fuerte es la formación de agua a partir de iones hidrógeno e iones hidróxido.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Describir las propiedades químicas de ácidos y bases (sección J.1).

❑ 2 Clasificar las sustancias como ácidos o bases (autoevaluación J.1).

❑ 3 Identificar los ácidos y bases fuertes comunes (cuadro J.1).

❑ 4 Predecir el resultado de las reacciones de neutralización y escribir sus ecuaciones químicas (autoevaluación J.2).

EJERCICIOS

J.1 Identifique cada compuesto como un ácido de Brønsted o una base de Brønsted: (a)NH_3; (b) HCl; (c) NaOH; (d) H_2SO_4; (e) $Ba(OH)_2$.

J.2 Clasifique cada compuesto como un ácido de Brønsted o una base de Brønsted: (a) HNO_3; (b) CH_3NH_2, un derivado de amoníaco; (c) CH_3COOH; (d) KOH; e) $HClO_4$.

J.3 Complete la ecuación total y escriba la ecuación iónica completa y la ecuación iónica neta para cada una de las siguientes reacciones ácido–base. Si la sustancia es un ácido o una base débil déjela en su forma molecular en las ecuaciones.
(a) $HF(aq) + NaOH(aq) \rightarrow$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow$
(c) $LiOH(aq) + HI(aq) \rightarrow$

J.4 Complete la ecuación total y escriba la ecuación iónica completa y la ecuación iónica neta para cada una de las siguientes reacciones ácido–base. Si la sustancia es un ácido o una base débil déjela en su forma molecular en las ecuaciones.
(a) $H_3PO_4(aq) + KOH(aq) \rightarrow$
(El ácido fosfórico, H_3PO_4, es un ácido triprótico. Escriba la ecuación para la reacción completa con KOH.)
(b) $Ba(OH)_2(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow$
(c) $Mg(OH)_2(s) + HClO_3(aq) \rightarrow$

J.5 Seleccione un ácido y una base para una reacción de neutralización que dé por resultado la formación de (a) bromuro de potasio; (b) nitrito de cinc; (c) cianuro de calcio, $Ca(CN)_2$; (d) fosfato de potasio. Escriba la ecuación iónica completa para cada reacción.

J.6 Identifique la sal que se produce de la reacción de neutralización ácido–base entre (a) hidróxido de potasio y ácido acético, CH_3COOH; (b) amonio y ácido yodhídrico; (c) hidróxido de bario y ácido sulfúrico (reaccionan ambos átomos de H); (d) hidróxido de sodio y ácido cianhídrico, HCN. Escriba la ecuación iónica completa para cada reacción.

J.7 Identifique el ácido y la base en cada una de las siguientes reacciones:
(a) $CH_3NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow CH_3NH_3^+(aq) + H_2O(l)$
(b) $C_2H_5NH_2(aq) + HCl(aq) \rightarrow C_2H_5NH_3^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $2\ HI(aq) + CaO(s)(aq) \rightarrow CaI_2(aq) + H_2O(l)$

J.8 Identifique el ácido y la base en cada una de las siguientes reacciones:
(a) $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + HCl(aq) \rightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2\ OH^-(aq)$

J.9 A usted le han pedido que identifique el compuesto X que se extrajo de una planta secuestrada por los inspectores de aduana. Usted realiza varias pruebas y obtiene los siguientes datos. El compuesto X es un sólido cristalino blanco. Una solución acuosa de X cambia el rojo tornasol a rojo y conduce mal la electricidad, aún cuando X está presente en concentraciones apreciables. Cuando se agrega hidróxido de sodio a la solución se produce una reacción. Una solución de los productos de la reacción conduce bien la electricidad. Un análisis elemental de X muestra que la composición porcentual de la masa del compuesto es 26,68% de carbono, 2,239% de hidrógeno y el remanente es oxígeno. Un espectro de masa de X da una masa molar de 90,0 $g \cdot mol^{-1}$.
(a) Escriba la fórmula empírica de X; (b) Escriba la fórmula molecular de X; (c) Escriba la ecuación química equilibrada y la ecuación iónica neta para la reacción neta de X con hidróxido de sodio. (Asuma que X tiene dos átomos de hidrógeno ácidos.)

J.10 (a) El fósforo blanco, que tiene la fórmula P_4, se quema en el aire para formar el compuesto A cuyo porcentaje de fósforo en la masa es de 43,64% con el oxígeno remanente. El espectro de masa da una masa molar de 283,9 $g \cdot mol^{-1}$. Escriba la fórmula molecular del compuesto A. (b) El compuesto A reacciona con agua para formar el compuesto B que cambia el rojo de tornasol y tiene una composición porcentual de la masa de 3,087% de H, 31,60% de P y el resto es oxígeno. El espectro de masa del compuesto B da una masa molar de 97,99 $g \cdot mol^{-1}$. Escriba la fórmula molecular del compuesto B. (c) El compuesto B reacciona con una solución acuosa de hidróxido de calcio para formar el compuesto C, un precipitado blanco. Escriba las ecuaciones químicas equilibradas para las reacciones en los ítem (a), (b) y (c).

J.11 En cada una de las siguientes sales ya sea el catión o el anión es un ácido débil o una base débil. Escriba la ecuación química para que la reacción de este catión o anión con agua transfiera el protón. (a) NaC_6H_5O; (b) KClO; (c) C_5H_5NHCl; (d) NH_4Br.

J.12 $C_6H_5NH_3Cl$ es una sal de cloruro con un catión ácido. (a) Si 50,0 g de $C_6H_5NH_3Cl$ se disuelven en agua para tener una solución de 150,0 mL ¿cuál es la molaridad inicial del catión? (b) Escriba la ecuación química para la reacción del catión con agua que transfiere el protón. Identifique el ácido y la base en esta reacción.

J.13 Na_3AsO_4 es una sal de una base débil que puede aceptar más de un protón. (a) Escriba las ecuaciones químicas para las reacciones del anión con agua que transfieren los protones secuenciales. Identifique el ácido y la base en cada reacción. b) Si 35,0 g de Na_3AsO_4 se disuelve en agua para tener una solución de 250,0 mL, ¿cuántos moles de cationes sodio están en la solución?

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

aplica si la carga es negativa. Por ejemplo, cuando el cloro se convierte en iones cloruro en la reacción

$$2NaBr(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s) + Br_2(l)$$

la carga disminuye de 0 (en Cl_2) a –1 (en Cl^-) y concluimos que en esta reacción el cloro se redujo.

AUTOEVALUACIÓN K.1A Identifique las especies que han sido oxidadas o reducidas en la reacción $3\ Ag^+(aq) + Al(s) \rightarrow 3\ Ag(s) + Al^{3+}(aq)$.

[*Respuesta*: El Al(s) se oxida, la Ag(aq) se reduce.]

AUTOEVALUACIÓN K.1B Identifique las especies que han sido oxidadas o reducidas en la reacción $2\ Cu^+(aq) + I_2(s) \rightarrow 2\ Cu^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$.

Hemos visto que la oxidación es la pérdida de electrones y la reducción es la ganancia de electrones. Los electrones son partículas reales y no pueden ser solamente "perdidos". Por esa razón, siempre *que una especie se oxida, otra especie debe ser reducida*. La oxidación o la reducción consideradas separadamente son como un aplauso de una sola mano: una transferencia debe ocurrir en conjunción con otra para que la reacción se produzca. Por ejemplo, en la reacción entre el cloro y el bromuro de sodio, los iones bromuro se oxidan y las moléculas de cloro se reducen. Dado que la oxidación está siempre acompañada por la reducción, los químicos hablan de **reacciones redox**, reacciones de oxidación-reducción, más que de simples reacciones de oxidación o reacciones de reducción.

La oxidación es pérdida de electrones, la reducción es ganancia de electrones. Una reacción redox es una combinación de oxidación y reducción.

K.2 Números de oxidación: ruta de los electrones

El concepto de número de oxidación fue introducido previamente en la sección D.

Las reacciones redox se reconocen al observar si los electrones han migrado de una especie a otra. La pérdida o ganancia de electrones es fácil de identificar en iones monoatómicos, porque podemos monitorear las cargas de la especie. Así, cuando los iones Br^- se convierten en átomos de bromo (que van a formar moléculas de Br_2), sabemos que cada ión Br^- debe haber perdido un electrón y de ahí que ha sido oxidado. Cuando el O_2 forma iones óxido, O^{2-}, sabemos que cada átomo de oxígeno debe haber ganado dos electrones y, por esa razón, que ha sido reducido. La dificultad surge cuando la transferencia de electrones se acompaña de la transferencia de átomos. Por ejemplo, ¿el gas cloro es oxidado o reducido cuando se convierte en iones hipoclorito, ClO^-?

Los químicos han encontrado una manera de seguir la ruta de los electrones asignando un "número de oxidación" a cada elemento. El **número de oxidación** se define de tal manera que

Oxidación corresponde a un *aumento* en el número de oxidación.

Reducción corresponde a una *disminución* en el número de oxidación.

Una reacción redox, por lo tanto, es cualquier reacción en la cual hay cambios en los números de oxidación.

El número de oxidación de un elemento en un ión monoatómico es el mismo que su carga. Por ejemplo, el número de oxidación del magnesio es +2 cuando está presente como iones Mg^{2+} y el número de oxidación del cloro es –1 cuando está presente como iones Cl^-. El número de oxidación de la forma elemental de un elemento es 0, de modo que el metal magnesio tiene número de oxidación 0 y el cloro en forma de moléculas de Cl_2 también tiene número de oxidación 0. Cuando el magnesio se combina con cloro, los números de oxidación cambian como sigue:

$$\overset{0}{Mg}(s) + \overset{2(0)}{Cl_2}(g) \longrightarrow \overset{+2\ \ 2(-1)}{MgCl_2}(s)$$

Vemos que el magnesio ha sido oxidado y el cloro ha sido reducido. De modo similar, en la reacción entre el bromuro de sodio y el cloro,

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

FIGURA K.3 El agente oxidante (derecha) es la especie que contiene el elemento cuyo número de oxidación disminuye. En esta figura se observa que el número de oxidación de la especie de la izquierda aumenta a medida que el agente oxidante gana electrones.

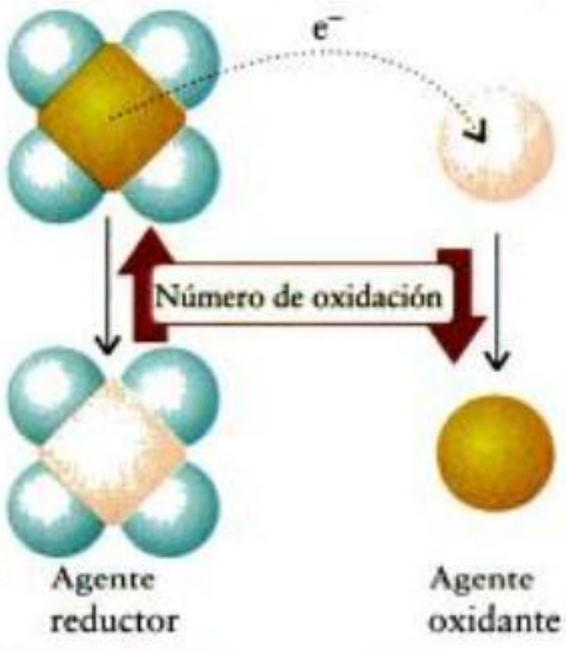


FIGURA K.4 El agente reductor (izquierda) es la especie que contiene el elemento cuyo número de oxidación aumenta. En esta figura se observa que el número de oxidación de la especie de la derecha disminuye a medida que gana los electrones cedidos por el agente reductor.

AUTOEVALUACIÓN K.2A Determine los números de oxidación del azufre, fósforo y nitrógeno en (a) H_2S; (b) P_4O_6; (c) NO_3^-, respectivamente.

[***Respuesta***: (a) –2; (b) +3; (c) +5]

AUTOEVALUACIÓN K.2B Determine los números de oxidación del azufre, nitrógeno y cloro en (a) SO_3^{2-}; (b) NO_2^-; (c) $HClO_3$, respectivamente.

La oxidación incrementa el número de oxidación de un elemento, mientras que la reducción disminuye el número de oxidación.

K.3 Agentes oxidantes y reductores

La especie que *causa* la oxidación es llamada **agente oxidante** (u "oxidante"). Cuando actúa, un agente oxidante acepta los electrones liberados por la especie que se oxida. En otras palabras, el agente oxidante contiene un elemento que sufre una *disminución* de su número de oxidación (fig. K.3). Esto es,

- En una reacción redox, el agente oxidante es la especie que se reduce.

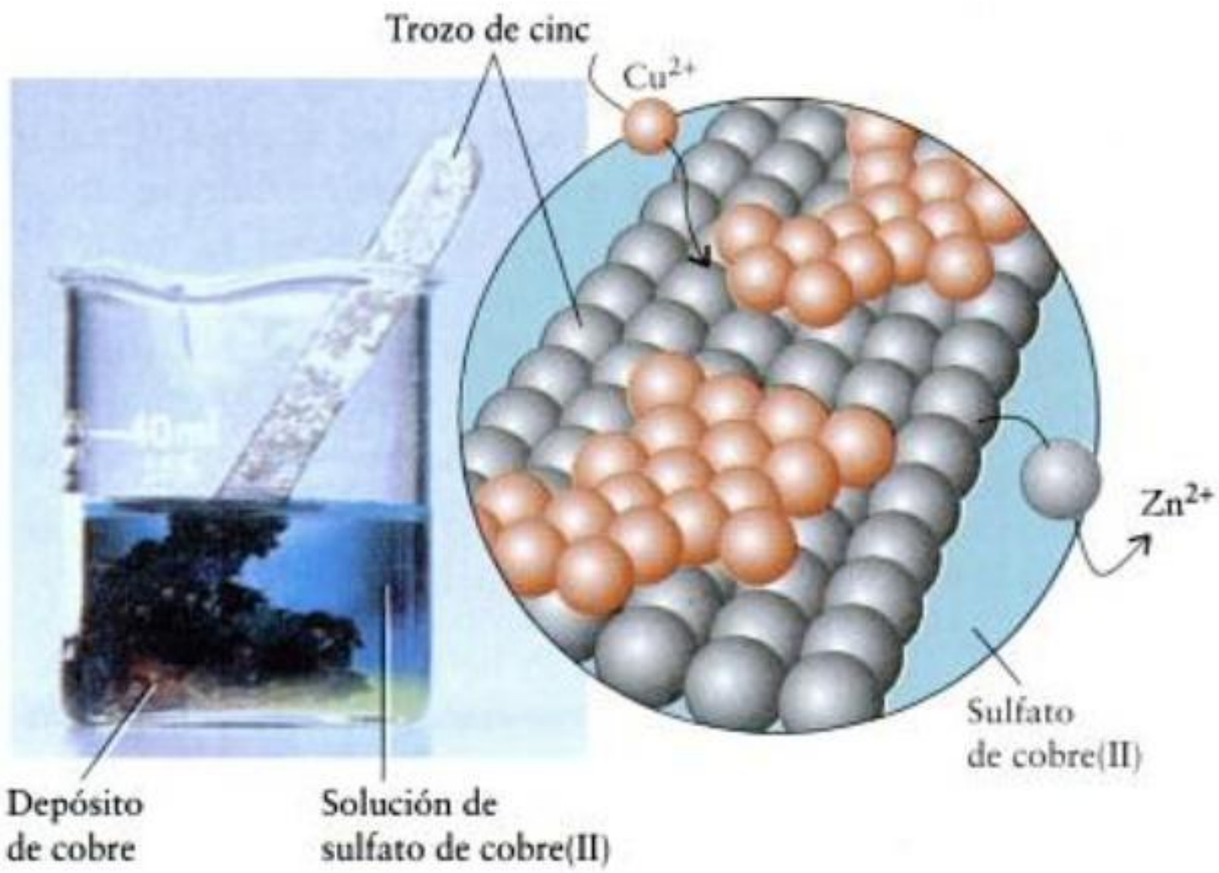
Por ejemplo, el oxígeno extrae electrones del magnesio. Debido a que el oxígeno acepta estos electrones, su número de oxidación disminuye desde 0 a –2 (se reduce). Por lo tanto, en esta reacción, el oxígeno es el agente oxidante. Los agentes oxidantes pueden ser elementos, iones o sustancias compuestas.

La especie que causa la reducción se denomina **agente reductor** (o "reductor"). Debido a que suministra electrones a la especie que se reduce, el agente reductor pierde electrones. Es decir, el agente reductor contiene un elemento que experimenta un aumento de su número de oxidación (fig. K.4). En otras palabras,

- En una reacción redox, el agente reductor es la especie que se oxida.

Así, por ejemplo, el magnesio metálico cede electrones al oxígeno y causa su reducción. Cuando el átomo de magnesio pierde electrones, su número de oxidación se incrementa desde 0 a +2 (se oxida). Este elemento es el agente reductor en la reacción entre el magnesio y el oxígeno.

Para identificar a los agentes oxidante y reductor de una reacción redox se deben comparar los números de oxidación de los elementos antes y después de la reacción y detectar a los que sufrieron cambios. El reactivo que contiene un elemento que se reduce en la reacción es el agente oxidante, mientras que el reactivo que posee un elemento que se oxida es el agente reductor. Por ejemplo, cuando un trozo de cinc es puesto en contacto con una solución acuosa que contiene iones cobre (II) (fig. K.5), la reacción que ocurre es



Video: Figure K.5 The oxidation of zinc metal by copper ions

Enlace multimedia

FIGURA K.5 Cuando se coloca un trozo de cinc en una solución con iones Cu^{2+}, la solución de color azul se torna incolora lentamente y se deposita cobre metálico sobre el cinc. El inserto muestra que en esta reacción redox el cinc metálico reduce los iones Cu^{2+} a cobre metálico y los iones Cu^{2+} oxidan el cinc metálico a iones Zn^{2+}.

Copyrighted material

$$\overset{0}{Zn}(s) + \overset{+2}{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \overset{+2}{Zn}^{2+}(aq) + \overset{0}{Cu}(s)$$

El número de oxidación del cinc cambia de 0 a +2 (se oxida), mientras que el del cobre disminuye desde +2 a 0 (se reduce). Por lo tanto, debido a que se oxida, el cinc metálico es el agente reductor de esta reacción. Inversamente, debido a que se reduce, el ión cobre(II) es el agente oxidante.

EJEMPLO K.2. Identificación de los agentes oxidantes y reductores

Identificar a los agentes oxidante y reductor en la siguiente reacción:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\ Fe^{2+}(aq) + 14\ H^+(aq) \longrightarrow 6\ Fe^{3+}(aq) + 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$$

ESTRATEGIA Primero, determinar los números de oxidación de los elementos que forman parte de la reacción. El agente oxidante es la especie que contiene un elemento que se reduce. En forma similar, el agente reductor es la especie que contiene un elemento que se oxida.

SOLUCIÓN Considerar los cambios de los números de oxidación experimentados, separadamente, por el cromo y el hierro.

Paso 1 Determinar los números de oxidación del cromo.

Como reactivo (en el ión $Cr_2O_7^{2-}$): si al número de oxidación del cromo se lo representa como x, entonces

$$\underset{Cr_2O_7^{2-}}{2x} + \underset{Cr_2O_7^{2-}}{[7 \times (-2)]} = -2, \quad \text{o} \quad \underset{Cr_2O_7^{2-}}{2x} - 14 = -2$$

El número de oxidación del cromo en el ión $Cr_2O_7^{2-}$ es $x = +6$.
Como producto de la reacción (Cr^{3+}): el número de oxidación es +3.

Paso 2 Determinar si el cromo es oxidado o reducido.

Debido a que $\overset{+6}{Cr_2O_7}^{2-} \rightarrow 2\ \overset{+3}{Cr}^{3+}$, el número de oxidación del cromo disminuye desde +6 a +3; por lo tanto el cromo se reduce y el ión dicromato es el agente oxidante.

Paso 3 Determinar los números de oxidación del hierro.

Como reactivo (Fe^{2+}): el número de oxidación es +2.
Como producto (Fe^{3+}): el número de oxidación es +3.

Paso 4 Determinar si el hierro se oxida o se reduce.

Debido a que $\overset{+2}{Fe}^{2+} \rightarrow \overset{+3}{Fe}^{3+}$, el número de oxidación del hierro aumenta desde +2 a +3; por lo tanto, el hierro se oxida y el ión Fe^{2+} es el agente reductor.

AUTOEVALUACIÓN K.3A En el proceso de Claus para la recuperación de azufre a partir de gas natural y petróleo, el sulfuro de hidrógeno reacciona con dióxido de azufre para formar azufre elemental y agua: $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$. Identifique el agente oxidante y el agente reductor.

[*Respuesta:* H_2S es el agente reductor, SO_2 es el agente oxidante.]

AUTOEVALUACIÓN K.3B Cuando el ácido sulfúrico reacciona con yoduro de sodio, se producen yodato de sodio y dióxido de azufre. Identifique los agentes oxidante y reductor en esta reacción.

La oxidación es producida por un agente oxidante, una sustancia que contiene un elemento que sufre reducción. La reducción es producida por un agente reductor, una sustancia que contiene un elemento que sufre oxidación.

K.4 Equilibrio de ecuaciones redox simples

Debido a que los electrones no pueden ser creados ni perdidos en una reacción química, todos los electrones perdidos por las sustancias que son oxidadas deben ser transferidos a las sustancias que se reducen. Debido a que los electrones están cargados, la carga total de los reactivos debe ser la misma que la carga total de los productos. Por lo tanto, cuando equilibramos la ecuación química de una reacción redox, debemos equilibrar las cargas así como los átomos.

Copyrighted material

Animación: Figure K.6 Reaction of silver ions with copper metal

Enlace multimedia

En la reacción de cobre metálico con iones plata, ¿éstos se reducen antes o después de adherirse al cobre?

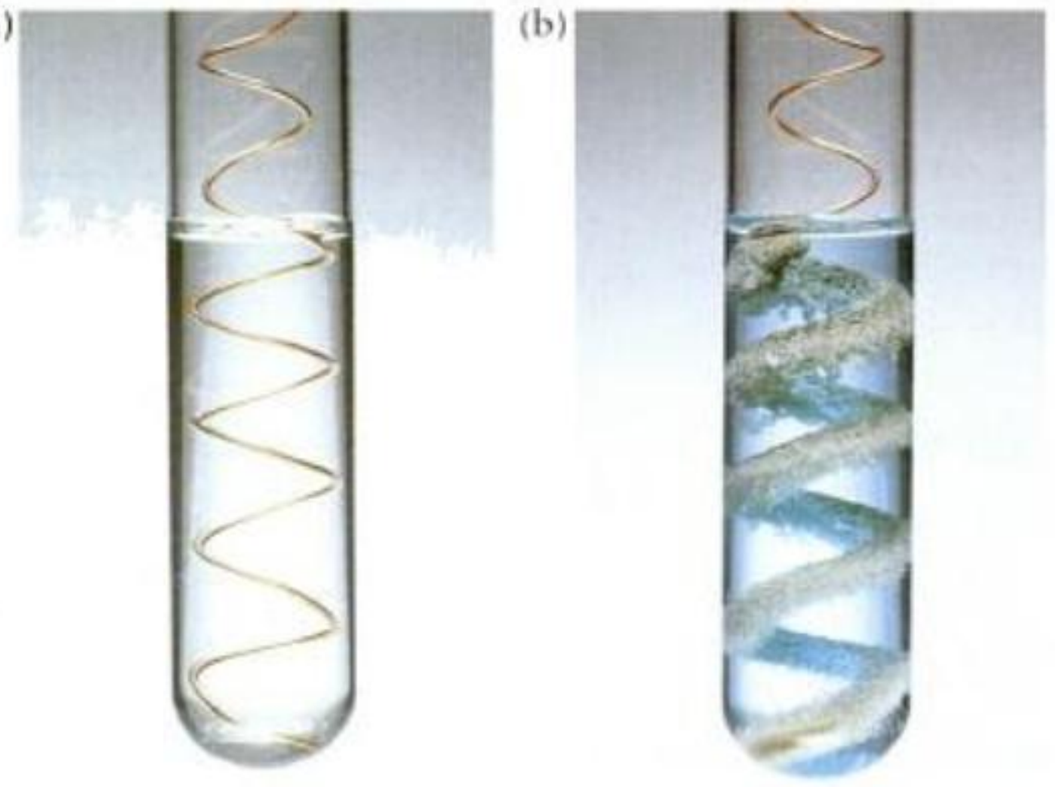


FIGURA K.6 (a) La solución de nitrato de plata es incolora. (b) Un tiempo después de la inserción de un alambre de cobre, la solución muestra el color azul del ión cobre(II) y la formación de cristales de plata metálica sobre la superficie del alambre.

Por ejemplo, considerando la ecuación iónica neta para la oxidación de cobre metálico a iones cobre(II) por iones plata (fig. K.6):

$$Cu(s) + Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Ag(s)$$ ⚠

A primera vista, la ecuación parece estar equilibrada, ya que tiene el mismo número de átomos de cada clase de cada lado. Sin embargo, cada átomo de cobre ha perdido dos electrones, aunque cada átomo de plata ha ganado solamente uno. Para equilibrar los electrones, se debe que equilibrar la carga. Por lo tanto, se escribe:

$$Cu(s) + 2\ Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s)$$

AUTOEVALUACIÓN K.4A Cuando se coloca estaño metálico en contacto con una solución de iones Fe^{3+}, reduce el hierro a hierro(II) y él mismo es oxidado a iones estaño(II). Escriba la ecuación iónica neta para la reacción

[***Respuesta:*** $Sn(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$]

AUTOEVALUACIÓN K.4B En solución acuosa, los iones cerio(IV) oxidan los iones yoduro a yodo diatómico sólido y se reducen ellos mismos a iones cerio(III). Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.

Algunas reacciones redox, especialmente aquellas que implican oxoaniones, tienen ecuaciones químicas complejas que requieren procedimientos especiales para equilibrarlas. En el capítulo 12 se encuentran ejemplos de cómo equilibrarlas

Cuando se equilibra la ecuación química de una reacción redox que involucra iones, la carga total de cada lado debe estar equilibrada.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Determinar el número de oxidación de un elemento (Herramienta K.1 y ejemplo K.1)

❑ 2 Identificar los agentes oxidante y reductor en una reacción. (ejemplo K.2).

❑ 3 Escribir y equilibrar ecuaciones químicas de reacciones redox simples (autoevaluación K.4).

EJERCICIOS

K.1 Escriba una reacción equilibrada para cada una de las siguientes ecuaciones redox esquemáticas:
(a) $NO_2(g) + 03(g) \rightarrow N_20_5(g) + 0_2(g)$
(b) $S_8(s) + Na(s) \rightarrow Na_2S(s)$
(c) $Cr^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$
(d) $As(s) + Cl_2(g) \rightarrow AsCl_3(l)$

K.2 Escriba una ecuación equilibrada para cada una de las siguientes ecuaciones redox esquemática:
(a) $Hg^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$
(b) $Pt^{4+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Pt^{2+}(aq) + H^{+}(aq)$
(c) $Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Fe(s) + Al_2O_3(s)$
(d) $La(s) + Br_2(l) \rightarrow LaBr_3(s)$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

K.20 (a) Determine y tabular los números de oxidación máximo (el más positivo) y mínimo (el más negativo) de los elementos de los primeros siete grupos principales. *Sugerencia:* los números de oxidación máximos suelen encontrarse en los oxoaniones con el mayor número de átomos de oxígeno. Para los números de oxidación mínimos, consultar la fig. C.6. (b) Describa cualquier patrón que se encuentre en los datos.

K.21 Una mezcla de 50,0 g de $Cr(NO_3)_2$ y 60,0 g de $CuSO_4$ es disuelta en agua suficiente para hacer 250,0 mL de solución, donde los cationes reaccionan. En la reacción se forma cobre metálico y cada ión cromo pierde un electrón. (a) Escriba la ecuación iónica neta. (b) ¿Cuál es el número de electrones transferidos en la ecuación equilibrada escrita con los menores coeficientes enteros? (c) ¿Cuál es la concentración molar de los dos aniones?

K.22 El empañamiento de la plata se debe a Ag_2S. (a) Cuando la plata metálica está empañada, ¿está oxidada o reducida? Responder esta pregunta teniendo en cuenta los números de oxidación. (b) Si se cubre una barra de plata con 5,0 g de Ag_2S, ¿qué cantidad (en moles) de átomos de plata fue oxidada o reducida? (c) ¿Qué cantidad (en moles) de electrones fue transferida en la parte (b)?

L.1 Predicciones mol a mol
L.2 Predicciones masa a masa
L.3 Análisis volumétrico

L ESTEQUIOMETRÍA

La interpretación cuantitativa de las reaccones químicas es la parte de la química denominada **estequiometría**. Como se vio en la sección H, en una ecuación química el coeficiente estequiométrico nos indica la cantidad relativa (número de moles) de la sustancia que reacciona o es producida. Entonces, los coeficientes estequiométricos en

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

indican que si reacciona un mol de N_2, se consumirán 3 moles de H_2 y se producirán 2 moles de NH_3. Se resume esta información, escribiendo

$$1\ mol\ N_2 \triangleq 3\ mol\ H_2 \qquad 1\ mol\ N_2 \triangleq 2\ mol\ NH_3$$

El signo $\triangleq$ significa "químicamente equivalente a", y estas expresiones se denominan **relaciones estequiométricas**.

El término *químicamente equivalente* se refiere solamente a las cantidades relativas en una reacción química específica. Diferentes reacciones implican diferentes relaciones estequiométricas.

L.1 Predicciones mol a mol

La estequiometría tiene importantes aplicaciones prácticas, como predecir qué cantidad de producto puede formarse en una reacción. Por ejemplo, en la pila de combustible del transbordador espacial, el oxígeno reacciona con hidrógeno para producir agua, la cual es utilizada para soporte vital (fig. L.1). Veamos los cálculos que los ingenieros del transbordador espacial deberían hacer para saber cuánta agua se forma cuando 0,25 moles de O_2 reaccionan con hidrógeno gaseoso.

Primero, se escribe la ecuación química de la reacción

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

Se resume la información de que 1 mol de O_2 reacciona para formar 2 moles de H_2O, escribiendo la relación estequiométrica entre oxígeno (la sustancia dada) y agua (la sustancia requerida):

$$1\ mol\ O_2 \triangleq 2\ mol\ H_2O$$

A continuación, se usa la relación estequiométrica para determinar un factor de conversión que relacione la sustancia dada con la sustancia requerida:

$$\frac{\text{Sustancia requerida}}{\text{Sustancia dada}} = \frac{2\ mol\ H_2O}{1\ mol\ O_2}$$

Este factor, que se denomina comúnmente relación molar de la reacción, permite relacionar la cantidad de moléculas de O_2 consumidas con la cantidad de moléculas de H_2O producidas. Se usa de la misma forma en que se usa un factor de conversión cuando se convierten unidades, como se ilustra en el apéndice 1B:

$$\text{Cantidad de } H_2O \text{ producida (mol)} = (0{,}25\ mol\ O_2) \times \left(\frac{2\ mol\ H_2O}{1\ mol\ O_2}\right)$$
$$= 0{,}50\ mol\ H_2O$$

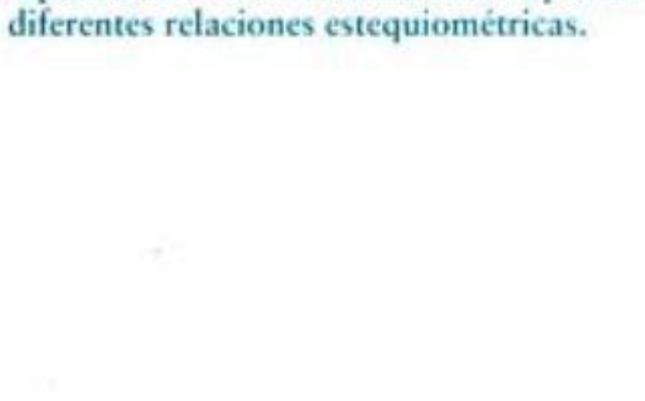


FIGURA L.1 Una de las tres pilas de combustible hidrógeno-oxígeno utilizadas en el transbordador espacial para proveer soporte vital en forma de electricidad y agua potable.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Este método se utiliza en el resto de este libro. Con cualquier método que se utilice, para evitar errores de redondeo, las conversiones deben realizarse en un solo paso, como se muestra aquí.

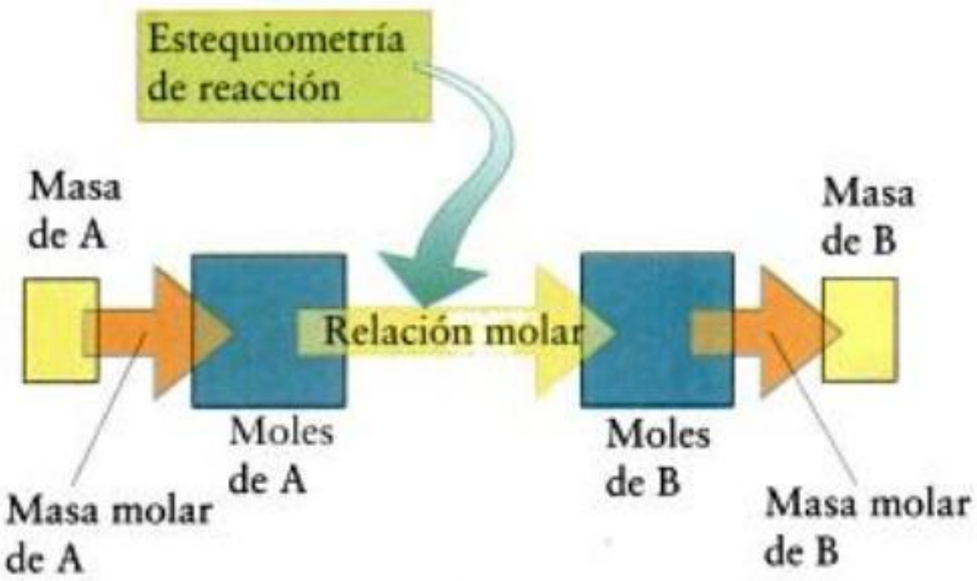
HERRAMIENTA L.1 CÓMO LLEVAR A CABO CÁLCULOS MASA A MASA

Fundamento

La ecuación química indica las relaciones entre las cantidades (en moles) de cada reactivo y producto. Utilizando las masas molares como factores de conversión, pueden expresarse estas relaciones en términos de masas.

Procedimiento

El procedimiento general para cálculos masa a masa, resumido en el diagrama (2), es



2

Paso 1 Convertir la masa dada de una sustancia (A) en gramos en la cantidad en moles utilizando su masa molar:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

Paso 2 Utilizar la relación molar derivada de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química equilibrada para convertir la cantidad de una sustancia (A) en la cantidad en moles de otra sustancia (B). Para $aA \rightarrow bB$, utilizar

$$n_B = n_A \times \left(\frac{b \text{ mol B}}{a \text{ mol A}}\right)$$

Paso 3 Convertir la cantidad en moles de la segunda sustancia (en gramos) utilizando su masa molar.

$$m_B = n_B M_B$$

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo L.1.

EJEMPLO L.1 Ejercicio de muestra: cálculo de la masa de reactivo necesaria para reaccionar con otro reactivo

¿Qué masa de aluminio es necesaria para reducir 10,0 kg de óxido de cromo(III) y producir cromo metálico? La ecuación química de la reacción es

$$2\,Al(l) + Cr_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\,Cr(l)$$

SOLUCIÓN Se utiliza el procedimiento de tres pasos de la herramienta L1, reunidos para este cálculo en un único paso. Convertir toda masa dada en otra unidad de masa o un múltiplo de gramos (como por ejemplo, kilogramos) en una masa en gramos, 1 kg = 10^3 g. La masa molar de Cr_2O_3 es 152,00 g·mol^{-1} y la del aluminio es 26,98 g·mol^{-1}.

Paso 1 Convertir la masa de Cr_2O_3 en una cantidad ($n_{Cr_2O_3}$, en moles).

$$n_{Cr_2O_3} = \frac{10{,}0 \text{ kg}}{152{,}00 \text{ g·(mol } Cr_2O_3)^{-1}} \times \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right)$$

Paso 2 Escribir la relación estequiométrica entre los dos reactivos.

$$1 \text{ mol } Cr_2O_3 \triangleq 2 \text{ mol Al}$$

Paso 3 Convertir en cantidad de Al utilizando la relación molar y en masa de Al, m_{Al}, multiplicando por su masa molar. Escriba el cálculo completo como un paso.

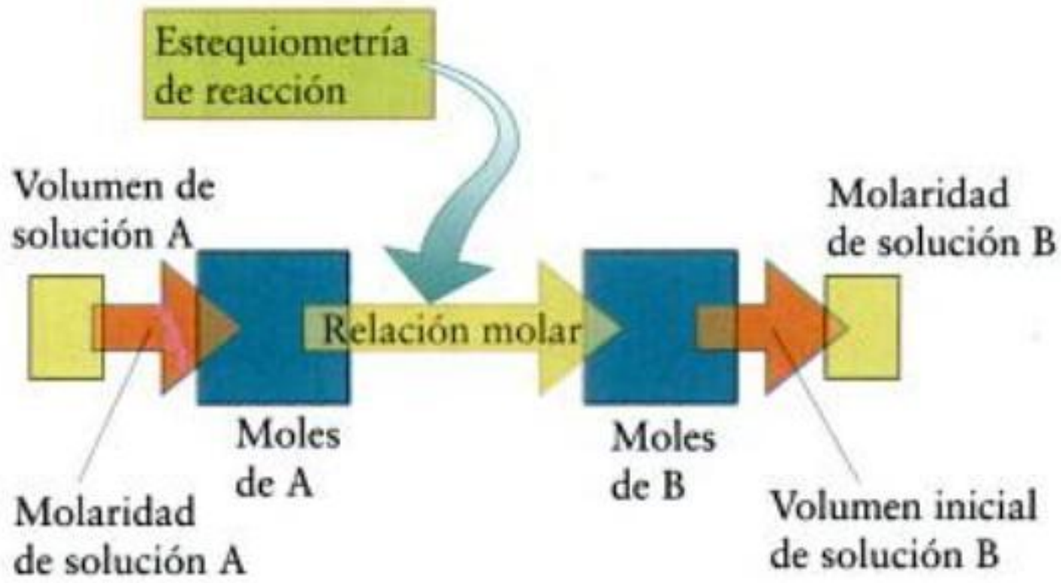
$$m_{Al} = \left(\frac{10{,}0 \text{ kg}}{152{,}00 \text{ g·(mol } Cr_2O_3)^{-1}}\right) \times \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right) \times \left(\frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol } Cr_2O_3}\right) \times [26{,}98 \text{ g·(mol Al)}^{-1}]$$
$$= 3{,}55 \times 10^3 \text{ g}$$

Puede verse que es necesario usar 3,55 kg de aluminio.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

titulación; el procedimiento está resumido en el diagrama 3), donde la solución A es la titulante y la solución B el analito.



3

HERRAMIENTA L.2 CÓMO INTERPRETAR UNA TITULACIÓN

Fundamento

En una titulación, el reactivo (la solución titulante) se agrega gradualmente en solución a otro (el analito). El objetivo es determinar la molaridad del analito o la masa del reactivo en el analito. Se utiliza la molaridad de la solución titulante para determinar la cantidad de titulante en el volumen de solución suministrada.

Procedimiento

Paso 1 Calcule la cantidad ($n_{titulante}$, en moles) de especies titulantes, T, agregadas desde el volumen de titulante ($V_{titulante,}$) y su molaridad ($c_{titulante}$).

$$\underbrace{n_{titulante}}_{\text{mol T}} = \underbrace{c_{titulante}}_{\text{(mol T)}\cdot\text{L}^{-1}} \times \underbrace{V_{titulante}}_{\text{L}}$$

Paso 2 Escriba la ecuación química de la reacción, y luego utilice la relación molar entre el titulante y el analito, A, para convertir la cantidad de titulante en cantidad de analito ($n_{analito}$).

$$n_{analito} = n_{titulante} \times \text{relación molar}$$

Paso 3 Calcule la molaridad inicial del analito ($c_{analito}$) dividiendo la cantidad de analito por el volumen inicial, $V_{analito}$, de la solución.

$$\underbrace{c_{analito}}_{\text{(mol A)}\cdot\text{L}^{-1}} = \frac{\underbrace{n_{analito}}_{\text{mol A}}}{\underbrace{V_{analito}}_{\text{L}}}$$

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo L.2

Si se requiere la masa del analito, en lugar del paso 3, utilice la masa molar del analito para convertir moles en gramos.

Este procedimiento se demuestra en el ejemplo L.3.

Debido a que es necesario mantenerse al tanto de las sustancias, se debe estar seguro de indicar con exactitud las especies y las unidades de concentración, escribiendo, por ejemplo, 1,0 (mol HCl)·L^{-1} o 1,0 M HCl(aq).

4 Ácido oxálico, $(COOH)_2$

EJEMPLO L.2 Ejercicio de muestra: determinación la molaridad de un ácido por titulación

Supongamos que 25,00 mL de una solución de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ (4), la cual tiene dos protones ácidos, es titulada con 0,100 M de NaOH(aq) y que el punto estequiométrico se alcanza cuando se agregan 38,0 mL de la solución básica. Encontrar la molaridad de la solución de ácido oxálico.

SOLUCIÓN Debido a que cada molécula de ácido aporta dos protones, si las concentraciones de ácido y base fueran las mismas, la titulación necesitaría un volumen de base igual al *doble* del volumen de ácido. El volumen de base agregado par alcanzar el punto estequiométrico es menos del doble del volumen de ácido; por lo tanto se puede esperar que el ácido sea menos concentrado que la base. Proceder como en la herramienta L.2.

Paso 1 Encontrar la cantidad de NaOH agregada

$$n_{NaOH} = (38{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}) \times [0{,}100\ (\text{mol NaOH})\cdot\text{L}^{-1}]$$
$$= 38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100\ \text{mol NaOH}$$

Copyrighted material

Paso 2 (a) Escribir la ecuación química
(b) Inferir la relación molar.

$$\text{(a) } H_2C_2O_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$
$$\text{(b) } 2\ \text{mol NaOH} \triangleq 1\ \text{mol } H_2C_2O_4$$

(c) Calcular la cantidad de ácido presente

$$\text{(c) } n_{H_2C_2O_4} = (38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100\ \text{mol NaOH}) \times \left(\frac{1\ \text{mol } H_2C_2O_4}{2\ \text{mol NaOH}}\right)$$
$$= \tfrac{1}{2} \times (38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100)\ \text{mol } H_2C_2O_4$$

Paso 3 Calcular la molaridad del ácido

$$c_{H_2C_2O_4} = \frac{\frac{1}{2} \times (38{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100)\ \text{mol } H_2C_2O_4}{25{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L}}$$
$$= 0{,}0760\ (\text{mol } H_2C_2O_4)\cdot L^{-1}$$

Por lo tanto, la solución es 0,0760 M $H_2C_2O_4(aq)$. Como se predijo, el ácido es menos concentrado que la base.

AUTOEVALUACIÓN L.3A Un estudiante utilizó una muestra de ácido clorhídrico, de la cual se sabía que contenía 0,72 g de cloruro de hidrógeno en 500,0 mL de solución, para titular 25,0 ml de solución de hidróxido de calcio. Se alcanzó el punto estequiométrico cuando se habían agregado 15,1 mL de ácido. ¿Cuál era la molaridad de la solución de hidróxido de calcio?

[*Respuesta:* 0,012 M $Ca(OH)_2(aq)$]

AUTOEVALUACIÓN L.3B Numerosas minas abandonadas han expuesto a comunidades cercanas al problema del drenaje ácido. Algunos minerales, como la pirita (FeS_2), se descomponen al ser expuestos al aire, formando soluciones de ácido sulfúrico. El agua ácida de las minas luego drena en lagos y arroyos, matando peces y otros animales. En una mina en Colorado, EE.UU., una muestra de 16,25 mL de agua de mina fue completamente neutralizada con 25,00 mL de KOH(aq) 0,255 M. ¿Cuál es la concentración molar de H_2SO_4 en el agua?

EJEMPLO L.3 Interpretación de una titulación redox

El contenido de hierro en el mineral puede ser determinado por titulación de una muestra con solución de permanganato de potasio, $KMnO_4$. El mineral se disuelve en ácido clorhídrico, formando iones hierro(II), los que reaccionan con MnO_4^-:

$$5\ Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow 5\ Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

El punto estequiométrico se alcanza cuando todo el Fe^{2+} ha reaccionado y se detecta cuando persiste el color púrpura del permanganato. Una muestra de mineral con una masa de 0,202 g se disolvió en ácido clorhídrico y la solución resultante requirió 16,7 ml de $KMnO_4(aq)$ 0,0108 M para alcanzar el punto estequiométrico. (a) ¿Qué masa de iones de hierro(II) está presente? (b) ¿Cuál es el porcentaje de masa de hierro en la muestra de mineral?

ESTRATEGIA (a) Para encontrar la masa de hierro(II) en el analito, se utiliza el volumen y la concentración del titulante. Se siguen los dos primeros pasos del procedimiento de la herramienta L.2. Entonces se convierten los moles de Fe^{2+} en masa utilizando la masa molar del Fe^{2+}: debido a que la masa de electrones es tan pequeña, se utiliza la masa molar del hierro elemental para la masa molar de iones hierro(II). (b) Se divide la masa de hierro por la masa de la muestra de mineral y se multiplica por 100%.

SOLUCIÓN (a) Encontrar la masa de hierro presente en la muestra. A partir de la ecuación química, la relación estequiométrica entre el hierro y los iones permanganato es

$$5\ \text{moles } Fe^{2+} \triangleq 1\ \text{mol } MnO_4^-$$

Se puede establecer el cálculo de masa en un paso:

$$m_{Fe} = \overbrace{(1{,}67 \times 10^{-2}\ \text{L}) \times [0{,}0108\ (\text{mol } MnO_4^-)\cdot L^{-1}]}^{\text{Cantidad de } MnO_4^-} \times \frac{5\ \text{mol } Fe^{2+}}{1\ \text{mol } MnO_4^-} \times 55{,}85\ \text{g}\cdot(\text{mol } Fe^{2+})^{-1}$$
$$= 0{,}0504\ \text{g}$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

(a) ¿Qué masa de oxígeno líquido (LOX) sería necesaria para quemar 257 g de B_2H_6?
(b) Determine la masa de HBO_2 producida a partir de la combustión de 106 g de B_2H_6.

L.5 Los camellos almacenan en su joroba la grasa triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$. Además de ser una fuente de energía, esta grasa es también una fuente de agua debido a que cuando se utiliza tiene lugar la reacción
$2\ C_{57}H_{110}O_6(s) + 163\ O_2(g) \times 114\ CO_2(g) + 110\ H_2O(l)$. (a) ¿Cuál es la masa de agua disponible a partir de 1,00 libras (454 g) de esta grasa? (b) ¿Qué masa de oxígeno es necesaria para oxidar esta cantidad de triestearina?

L.6 El superóxido de potasio, KO_2, es utilizado en un respirador de sistema cerrado para eliminar dióxido de carbono y agua del aire exhalado. La eliminación de agua genera oxígeno por respiración según la reacción $4\ KO_2(s) + 2\ H_2O(l) \times 3\ O_2(g) + 4\ KOH(s)$. (a) ¿Qué masa de superóxido de potasio generan 115 g de O_2? b) ¿Qué masa de CO_2 puede ser eliminada del aparato por 75,0 g de KO_2?

L.7 Cuando se quema un hidrocarburo se produce agua, así como dióxido de carbono. (Por esta razón, frecuentemente se ven salir gotas de agua condensada de los escapes de los automóviles, especialmente en días fríos). La densidad de la gasolina es 0,79 $g \cdot ml^{-1}$. Se representa a la gasolina por el octano, C_8H_{18}, para el que la reacción de combustión es $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \times 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$. Calcule la masa de agua producida por la combustión de 1,0 galón (3,8 l) de gasolina.

L.8 La densidad del roble es de 0,72 $g \cdot cm^{-3}$. Suponiendo que el roble tiene la fórmula empírica CH_2O, calcule la masa de agua producida cuando un tronco de 12 cm × 14 cm × 25 cm se quema completamente a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

L.9 Una muestra de hidróxido de sodio de 15,00 mL fue titulada al punto estequiométrico con 17,40 mL de HCl(aq) 0,234 M. (a) ¿Cuál es la molaridad inicial del NaOH en la solución? (b) Calcule la masa de NaOH en la solución.

L.10 Una muestra de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ (con dos protones ácidos), de volumen 35,25 mL fue titulada al punto estequiométrico con 25,67 mL de NaOH(aq) 0,327 M. (a) ¿Cuál es la molaridad del ácido oxálico? (b) Determine la masa de ácido oxálico en la solución.

L.11 Una muestra de hidróxido de bario de 9,670 g fue disuelta y diluida hasta 250,0 mL. Se encontró que son necesarios 11,56 mL de esta solución para alcanzar el punto estequiométrico en una titulación de 250,0 mL de una solución de ácido nítrico. (a) Calcule la molaridad de la solución de HNO_3. (b) ¿Qué masa de HNO_3 hay en la solución inicial?

L.12 Se transfirieron 10,0 ml de KOH(aq) 3,0 M a un frasco volumétrico de 250,0 mL y se lo diluyó hasta dicho volumen. Se necesitaron 38,5 mL de esta solución diluida para alcanzar el punto estequiométrico en una titulación de 10,0 mL de una solución de ácido fosfórico, de acuerdo con la reacción
$3\ KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \times K_3PO_4(aq) + 3\ H_2O(l)$.
(a) Calcule la molaridad de H_3PO_4 en la solución. (b) ¿Cuál es la masa de H_3PO_4 en la solución inicial?

L.13 La titulación de 3,25 g de un ácido, HX, requiere 68,8 mL de NaOH(aq) 0,750 M para una reacción completa. ¿Cuál es la masa molar del ácido?

L.14 Suponiendo que para titular 0,2037 g de un ácido desconocido, HX, fueron necesarios 14,56 mL de NaOH(aq) 0,115 M, calcule cuál es la masa molar del ácido.

L.15 Se preparó una solución de ácido clorhídrico midiendo 10,00 mL del ácido concentrado y llevando a un volumen de 1,000 L en un matraz aforado por añadido de agua. Se preparó otra solución por el agregado de 0,832 g de carbonato de sodio anhidro a 100,0 mL de agua en un matraz aforado. Luego se pipetearon 25,00 mL de esta última solución en un matraz y fueron titulados con el ácido diluido. El punto estequiométrico se alcanzó después de añadir 31,25 mL del ácido. (a) Escriba la ecuación equilibrada para la reacción del HCl(aq) con $Na_2CO_3(aq)$. (b) ¿Cuál es la molaridad del ácido clorhídrico original?

L.16 Se analizó un comprimido de vitamina C para determinar si, tal como lo manifiesta el fabricante, contenía 1,0 g de vitamina. Un comprimido fue disuelto en agua hasta formar 100,00 mL de solución y 10,0 mL de esta solución fueron titulados con yodo (como triyoduro de potasio). Esto requirió 10,1 mL de $I_3^-(aq)$ 0,0521 M para alcanzar el punto estequiométrico en la titulación. Dado que 1 mol de I_3^- reacciona con 1 mol de vitamina C en la reacción, ¿es correcta la afirmación del fabricante? La masa molar de vitamina C es 176 $g \cdot mol^{-1}$.

L .17 El yodo es un agente oxidante común, frecuentemente utilizado como ión triyoduro, I_3^-. Suponiendo que en presencia de HCl(aq), 25,00 mL de una solución acuosa de triyoduro 0,120 M reaccionan completamente con 30,00 mL de una solución que contiene 19,0 $g \cdot L^{-1}$ de un compuesto iónico que contiene estaño y cloro. Los productos son iones yoduro y otro compuesto de estaño y cloro. El 62,6% de la masa del compuesto reactivo es estaño. Escriba una reacción equilibrada de la reacción.

L.18 Un laboratorio forense analiza una mezcla de dos sólidos, cloruro de calcio dihidratado, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ y cloruro de potasio, KCl. La mezcla se calienta para eliminar el agua de hidratación: $CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaCl_2(s) + 2\ H_2O(g)$. Una muestra de la mezcla pesó 2,543 g antes de ser calentada. Después del calentamiento, la mezcla resultante de $CaCl_2$ y KCl pesó 2,312 g. Calcule la masa porcentual de cada compuesto en la muestra original.

L.19 Los iones tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) se "desproporcionan" en solución ácida para dar azufre sólido (S) e ión hidrogenosulfato (HSO_3^-):

$$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \rightarrow 2\ HSO_3^-(aq) + 2H_2O(l) + 2\ S(s)$$

(a) La reacción de desproporción es un tipo de reacción de oxidación–reducción. ¿Cuáles especies se oxidan y cuáles se reducen? (b) Si en una reacción se obtienen 10,1 mL de HSO_3^- al 55% en masa, ¿qué masa de $S_2O_3^{2-}$ estaba presente inicialmente, suponiendo que la reacción se completó? La densidad de la solución de HSO_3^- es 1,45 $g \cdot cm^{-3}$.

L.20 Si 25,0 ml de $K_2CrO_4(aq)$ 0,50 M reaccionan completamente con 15,0 mL de $AgNO_3(aq)$, ¿qué masa de NaCl es necesaria para reaccionar completamente con 35,0 mL de la misma solución de $AgNO_3$?

L.21 El compuesto $XCl_2(NH_3)_2$ puede formarse por la reacción de XCl_4 con NH_3. Si 3,571 g de XCl_4 reaccionan con un exceso de NH_3 para dar 3,180 g de $XCl_2(NH_3)_2$, ¿cuál es el elemento X?

Copyrighted material

L.22 Calentando una muestra de sulfato de cobre(II) hidratado ($CuSO_4 \cdot xH_2O$) hasta 110 °C se elimina azul parte de las moléculas de agua para formar $CuSO_4 \cdot yH_2O$ y entonces calentando este hidrato a 150 °C se forma sulfato de cobre anhidro. En un experimento, se calientan 15,00 g de $CuSO_4.xH_2O$ a 110 °C para formar 10,67 de $CuSO_4 \cdot yH_2O$, el cual es entonces calentado a 150 °C para formar 9,59 g de $CuSO_4$ anhidro. Halle x e y, luego escriba la ecuación química equilibrada de la producción de sulfato de cobre anhidro a partir de $CuSO_4 \cdot xH_2O$ en un paso.

L.23 $BaBr_x$ puede ser convertido en $BaCl_2$ por tratamiento con cloro. Se sabe que 3,25 g de $BaBr_x$ reaccionan completamente con un exceso de cloro para dar 2,27 g de $BaCl_2$. Determine el valor de x y escriba la ecuación química equilibrada de la producción de $BaCl_2$ a partir de $BaBr_x$.

M.1 Rendimiento de la reacción
M.2 Límites de la reacción
M.3 Análisis de combustión

M REACTIVOS LIMITANTES

Los cálculos estequiométricos de la cantidad de producto formada en una reacción se basan en un punto de vista ideal del mundo. Se supone, por ejemplo, que todos los reactivos reaccionan exactamente como se describe en la ecuación química. En la práctica, puede no ser así. Algunos de los materiales originales pueden ser consumidos en una **reacción de competencia**, un tipo de reacción que tiene lugar al mismo tiempo que aquella en la que estamos interesados y utiliza algunos de sus reactivos. Otra posibilidad es que la reacción no se haya completado en el momento en el que hacemos nuestras mediciones. Una tercera posibilidad –de gran importancia en química y que se estudia en varios capítulos de este texto– es que muchas reacciones no se completan. Parecen detenerse una vez que se ha consumido una determinada proporción de los reactivos.

M.1 Rendimiento de la reacción

El **rendimiento teórico** de una reacción es la *máxima* cantidad (masa o volumen) de producto que puede obtenerse a partir de una dada cantidad de reactivo. Las cantidades de productos calculadas a partir de una dada masa de reactivo en la sección L fueron rendimientos teóricos. El **rendimiento porcentual** es la fracción del rendimiento teórico realmente producida, expresada como porcentaje:

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\%$$

EJEMPLO M.1 Cálculo del rendimiento porcentual de un producto

En una prueba del motor de un automóvil para controlar la combustión de 1,00 L de octano (702 g) bajo determinadas condiciones, se producen 1,84 kg de dióxido de carbono, ¿Cuál es el rendimiento porcentual del dióxido de carbono?

ESTRATEGIA Comenzar por escribir la ecuación química de la oxidación completa del octano a dióxido de carbono y agua. Luego calcular el rendimiento teórico de CO_2 (en gramos) utilizando el procedimiento de la herramienta L.1. Para evitar errores de redondeo, efectuar todo el trabajo numérico al final del cálculo. Para obtener el rendimiento porcentual, dividir la masa realmente producida por la masa teórica de producto y multiplicar por 100%.

SOLUCIÓN La masa molar de C_8H_{18} es 114,2 g·mol^{-1} y la de CO_2 es 44,01 g·mol^{-1}.

Paso 1 Escribir la ecuación química

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$$

Paso 2 Calcular el rendimiento teórico de CO_2 para la combustión de 702 g de octano.

$$m_{CO_2} = (702\ \text{g}\ C_8H_{18}) \times \frac{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}}{114{,}2\ \text{g}\ C_8H_{18}} \times \frac{16\ \text{mol}\ CO_2}{2\ \text{mol}\ C_8H_{18}} \times 44{,}01\ \text{g}\cdot(\text{mol}\ CO_2)^{-1}$$
$$= 2{,}16 \times 10^3\ \text{g}$$

Paso 3 Calcular el rendimiento porcentual del dióxido de carbono a partir del hecho de que se produjo solo 1,84 kg.

$$\text{Rendimiento porcentual de } CO_2 = \frac{1{,}84\ \text{kg}}{2{,}16\ \text{kg}} \times 100\% = 85{,}2\%$$

Copyrighted material

AUTOEVALUACIÓN M.1A Cuando 24,0 g de nitrito de potasio se calientan con plomo, se forman 13,8 g de nitrito de potasio en la reacción $Pb(s) + KNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} PbO(s) + KNO_2(s)$. Calcule el rendimiento porcentual del nitrito.

[*Respuesta:* 68,3%]

AUTOEVALUACIÓN M.1B La reducción de 15 kg de óxido de hierro(III) en un alto horno produce 8,8 kg de hierro. ¿Cuál es el rendimiento porcentual del hierro?

El rendimiento teórico de un producto es la máxima cantidad que puede esperarse basándose en la estequiometría de una ecuación química. El rendimiento porcentual es el porcentaje del rendimiento teórico que se alcanza realmente.

M.2 Límites de la reacción

El **reactivo limitante** en una reacción es el que determina el máximo rendimiento de producto. Un reactivo limitante es como una pieza en una fábrica de motocicletas. Supóngase que existen ocho ruedas y siete cuadros de motocicleta. Debido a que cada cuadro requiere dos ruedas, existen suficientes ruedas para solo cuatro motocicletas, por lo tanto las ruedas cumplen el papel del reactivo limitante. Cuando todas las ruedas hayan sido utilizadas, quedarán tres cuadros sin utilizar. Los cuadros están en exceso.

En algunos casos, se debe determinar cuál es el reactivo limitante mediante cálculos. Por ejemplo, a partir de la ecuación

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

puede verse que, en la síntesis de amoníaco, 1 mol $N_2 \triangleq 3$ moles H_2. Para decidir cuál de los reactivos es el limitante, se compara el número de moles de cada reactivo suministrado con los coeficientes estequiométricos. Por ejemplo, supóngase que se encuentra disponible 1 mol de N_2 pero solamente 2 moles de H_2. Debido a que esta cantidad de hidrógeno es menor que la requerida por la relación estequiométrica, el hidrógeno sería el reactivo limitante. Una vez identificado el reactivo limitante, se puede calcular la cantidad de producto que puede formarse. También se puede calcular la cantidad de reactivo en exceso que queda al final de la reacción.

HERRAMIENTA M.1 CÓMO IDENTIFICAR EL REACTIVO LIMITANTE

Fundamento

El reactivo limitante es aquel que se utiliza completamente. Todos los demás reactivos están en exceso. Debido a que el reactivo limitante es el que limita las cantidades de productos que pueden formarse, el rendimiento teórico se calcula a partir de la cantidad de reactivo limitante.

Procedimiento

Existen dos maneras de determinar cuál de los reactivos es el limitante.

Método 1:

En este enfoque se utiliza la relación molar a partir de la ecuación química para determinar si existe suficiente cantidad de un reactivo para reaccionar con otro.

Este método se utiliza en el ejemplo M.2.

Paso 1 Calcule la cantidad de cada reactivo en moles, convirtiendo cada masa en cantidades utilizando la masa molar.

Paso 2 Elija uno de los reactivos y utilice la relación estequiométrica para calcular la cantidad teórica del segundo reactivo necesaria para completar la reacción con el primero.

Paso 3 Si la cantidad real del segundo reactivo es mayor que la cantidad necesaria (el valor calculado en el paso 2), entonces el segundo reactivo está en exceso: en este caso, el primer reactivo es el limitante. Si la cantidad real del segundo reactivo es menor de lo calculado, entonces todo reaccionará; por lo tanto ése es el reactivo limitante y el primer reactivo está en exceso.

Método 2:

Un enfoque alternativo es el de calcular el rendimiento molar teórico de uno de los productos para cada reactivo por separado, utilizando el procedimiento de la herramienta L.1. Este método es adecuado cuando hay más de dos reactivos. El reactivo que produciría la menor cantidad de producto es el reactivo limitante.

Paso 1 Convierta la masa de cada reactivo en moles, si es necesario utilizando las masas molares de las sustancias.

Paso 2 Seleccione uno de los productos. Para cada reactivo, calcule cuántos moles del producto puede formar.

Paso 3 El reactivo que puede producir la menor cantidad de producto es el reactivo limitante.

Copyrighted material

EJEMPLO M.2 Ejercicio de muestra: identificar el reactivo limitante

El carburo de calcio, CaC_2, reacciona con agua para formar hidróxido de calcio y el gas inflamable etino (acetileno). Esta reacción fue en un tiempo utilizada para luces de bicicletas, debido a que los reactivos son fácilmente transportables. (a) ¿Cuál es el reactivo limitante cuando $1{,}00 \times 10^2$ g de agua reaccionan con $1{,}00 \times 10^2$ g de carburo de calcio? (b) ¿Qué masa de etino puede producirse? (c) ¿Qué masa de reactivo en exceso permanece después de completada la reacción? Considere que el carburo de calcio es puro y que todo el etino producido es recuperado. La ecuación química es

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$$

SOLUCIÓN Se sigue el procedimiento del método 1 de la herramienta M.1. (a) La masa molar del carburo de calcio es 64,10 g·mol^{-1} y la del agua es 18,02 g·mol^{-1}.

Paso 1 Determinar al cantidad de cada reactivo

$$n_{CaC_2} = \frac{100.\text{ g}}{64{,}10\text{ g}\cdot(\text{mol }CaC_2)^{-1}} = \frac{100.}{64{,}10}\text{ mol }CaC_2 = 1{,}56\text{ mol }CaC_2$$

$$n_{H_2O} = \frac{100.\text{ g}}{18{,}02\text{ g}\cdot(\text{mol }H_2O)^{-1}} = \frac{100.}{18{,}02}\text{ mol }H_2O = 5{,}55\text{ mol }H_2O$$

Paso 2 Escribir la ecuación estequiométrica

$$1\text{ mol }CaC_2 \triangleq 2\text{ mol }H_2O$$

Calcular la cantidad de H_2O necesaria para reaccionar con 1,56 mol de CaC_2.

$$n_{H_2O} = \left(\frac{100.}{64{,}10}\text{ mol }CaC_2\right) \times \left(\frac{2\text{ mol }H_2O}{1\text{ mol }CaC_2}\right) = 3{,}12\text{ mol }H_2O$$

Paso 3 Determinar cuál de los reactivos es el limitante.

Debido a que se necesitan 3,12 moles de H_2O pero se suministran 5,55 moles, todo el carburo de calcio puede reaccionar, por lo tanto el carburo de calcio es el reactivo limitante y el agua está en exceso.

(b) Debido a que 1 mol de $CaC_2 \triangleq 1$ mol C_2H_2, la masa de etino (con una masa molar de 26,04 g·mol^{-1}) que puede producirse es

$$m_{C_2H_2} = \left(\frac{100.\text{ g}}{64{,}10\text{ g}\cdot(CaC_2\text{ mol})^{-1}}\right) \times \left(\frac{1\text{ mol }C_2H_2}{1\text{ mol }CaC_2}\right) \times [26{,}04\text{ g}\cdot(\text{mol }C_2H_2)^{-1}]$$
$$= 40.6\text{ g}$$

(c) El reactivo en exceso es agua. Debido a que se suministró 5,55 mol H_2O y se consumió 3,12 mol, la cantidad de H_2O remanente es 5,55 – 3,12 mol = 2,43 mol. Por lo tanto, la masa del reactivo en exceso que permanece al final de la reacción es

Masa de H_2O remanente = (2,43 mol) × (18,02 g·mol^{-1}) = 43,8 g

AUTOEVALUACIÓN M.2A (a) Identifique el reactivo limitante en la reacción 6 Na(l) + Al_2O_3(s) × 2 Al(l) + 3 Na_2O(s) cuando 5,52 g de sodio se calientan con 5,10 g de Al_2O_3. (b) ¿Qué masa de aluminio puede producirse? (c) ¿Qué masa del reactivo en exceso permanece al final de la reacción?

[*Respuesta:* (a) sodio; (b) 2,16 g Al; (c) 1,02 g Al_2O_3]

AUTOEVALUACIÓN M.2B (a) ¿Cuál es el reactivo limitante para la preparación de urea a partir de amoníaco en la reacción 2 NH_3(g) + CO_2(g) × $OC(NH_2)_2$(s) + H_2O(l) cuando hay disponible 14,5 kg de amoníaco para reaccionar con 22,1 kg de dióxido de carbono? (b) ¿Qué masa de urea puede producirse? (c) ¿Qué masa de reactivo en exceso permanece al final de la reacción?

El reactivo limitante en una reacción es el reactivo suministrado en una cantidad menor que la requerida por la relación estequiométrica entre los reactivos.

M.3 Análisis de combustión

En la sección F se vio que el análisis de combustión es una técnica utilizada en modernos laboratorios químicos para determinar fórmulas empíricas. En este momento se está en condiciones de comprender las bases de la técnica, debido a que utiliza el concepto de reactivo limitante.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

SOLUCIÓN La masa molar del dióxido de carbono es 44,01 g·mol^{-1}, la de los átomos de hidrógeno es 1,008 g·mol^{-1}, la del carbono es 12,01 g·mol^{-1} y la del agua es 18,02 g·mol^{-1}.

Paso 1 Escribir la relación estequiométrica de la producción de CO_2.

$$1 \text{ mol C} \triangleq 1 \text{ mol } CO_2$$

Paso 2 Convertir la masa de CO_2 producida en moles de C en la muestra.

$$n_C = \left(\frac{3{,}095 \text{ g}}{44{,}01 \text{ g·(mol } CO_2)^{-1}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2}\right) = \frac{3{,}095}{44{,}01} \text{ mol C} = 0{,}070\,32 \text{ mol C}$$

Paso 3 Calcular la masa de carbono, m_C, en la muestra.

$$m_C = \left(\frac{3{,}095}{44{,}01} \text{mol C}\right) \times [12{,}01 \text{ g·(C mol)}^{-1}] = 0{,}8446 \text{ g}$$

Paso 4 Escribir la relación estequiométrica de la producción de H_2O.

$$1 \text{ mol } H_2O \triangleq 2 \text{ mol H}$$

Paso 5 Convertir la masa de H_2O producida en cantidad de H, n_H, en la muestra.

$$n_H = \left(\frac{1{,}902 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g·(mol } H_2O)^{-1}}\right) \times \left(\frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O}\right) = 0{,}2111 \text{ mol H}$$

Paso 6 Calcular la masa de H, m_H, en la muestra.

$$m_H = \left(\frac{1{,}902 \times 2}{18{,}02} \text{mol H}\right) \times [1{,}008 \text{ g·(mol H)}^{-1}] = 0{,}2128 \text{ g}$$

Paso 7 Hallar la masa total de C y de H.

$$0{,}8446 \text{ g} + 0{,}2128 \text{ g} = 1{,}0574 \text{ g}$$

Paso 8 Calcular la masa de oxígeno, m_O, en la muestra a partir de la diferencia entre la masa de la muestra y las masas de C y de H.

$$m_O = 1{,}621 \text{ g} - 1{,}0574 \text{ g} = 0{,}564 \text{ g}$$

Paso 9 Convertir masa de oxígeno en cantidad de átomos de O, n_O.

$$n_O = \frac{0{,}564 \text{ g}}{16{,}00 \text{ g·(mol O)}^{-1}} = 0{,}0352 \text{ mol O}$$

Paso 10 Escribir las relaciones de la cantidad de cada elemento en la muestra. Esta relación es la misma que los números relativos de átomos.

$$C{:}H{:}O = 0{,}070\,32 : 0{,}2111 : 0{,}0352$$

Paso 11 Dividir por el número menor, 0,0352.

$$C{:}H{:}O = 2{,}00{:}6{,}00{:}1{,}00$$

Se concluye que la fórmula empírica del nuevo compuesto es C_2H_6O.

AUTOEVALUACIÓN M.3A Cuando se queman 0,528 g de sacarosa (un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno), se forman 0,306 g de agua y 0,815 g de dióxido de carbono. Deduzca la fórmula empírica de la sacarosa.

[*Respuesta:* $C_{12}H_{22}O_{11}$]

AUTOEVALUACIÓN M.3B Cuando se queman 0,236 g de aspirina con oxígeno, se forman 0,519 g de dióxido de carbono y 0,0945 g de agua. Deduzca la fórmula empírica de la aspirina.

En un análisis de combustión, las cantidades de átomos de C, H y O en una muestra de un compuesto, y por lo tanto su fórmula empírica, se determinan a partir de las masas de dióxido de carbono y agua producidas cuando el compuesto se quema en presencia de exceso de oxígeno.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Calcular los rendimientos teórico y porcentual de los productos de una reacción, dada la masa del material de partida (ejemplo M.1).

❑ 2 Identificar el reactivo limitante de una reacción y usar el reactivo limitante para calcular el rendimiento de un producto y la cantidad de reactivo en exceso remanente después de completarse la reacción (herramienta M.1 y ejemplo M.2).

❑ 3 Determinar la fórmula empírica de un compuesto orgánico que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno por análisis de combustión (ejemplo M.3).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

1,811 g de CO_2 y 0,3172 g de H_2O. (a) Determine la fórmula empírica del compuesto. (b) Se halló que la masa molar era de 170,12 g·mol^{-1}. ¿Cuál es la fórmula molecular del ácido gálico?

M.17 Un subproducto industrial consiste en C, H, O y Cl. Cuando se analizan 0,100 g del compuesto por análisis de combustión, se producen 0,0682 g de CO_2 y 0,0140 g de H_2O. Se halló que el porcentaje de masa de Cl en el compuesto era de 55,0%. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del compuesto?

M.18 Se coloca una mezcla de 4,94 g de fosfina, PH_3, de 85% de pureza y 0,110 kg de $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (de masa molar 249,68 g·mol^{-1}) en un vaso de reacción. (a) Equilibre la ecuación química para la reacción que tiene lugar, dada la fórmula esquemática $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O(s) + PH_3(g) \times Cu_3P_2(s) + H_2SO_4(aq) + H_2O(l)$. (b) Nombre cada reactivo y producto. (c) Determine el reactivo limitante. (d) Calcule la masa (en gramos) de Cu_3P_2 (de masa molar 252,56 g·mol^{-1}) producido, dado que el rendimiento porcentual de la reacción es 6,31%.

Copyrighted material

1

LOS ÁTOMOS: *el mundo cuántico*

¿Cuáles son las ideas principales? La materia está compuesta de átomos. Las estructuras de los átomos pueden ser comprendidas en términos de la teoría de la materia conocida como mecánica cuántica, en la cual se combinan las propiedades de las partículas y de las ondas.

¿Por qué necesitamos saber esto? Los átomos son las piedras fundamentales de la materia. Ellos son la moneda corriente de la química en el sentido de que casi todas las explicaciones de los fenómenos químicos se expresan en términos de átomos. Este capítulo explora las estructuras y las propiedades de los átomos y la variación periódica de estas últimas. La mecánica cuántica es central en esta discusión porque explica las estructuras y por consiguiente las propiedades de los átomos.

¿Qué conocimientos previos necesitamos? Se debe estar familiarizado con el modelo nuclear del átomo y la disposición general de la tabla periódica (Fundamentos, sección B). También deben conocerse los conceptos de energía cinética y energía potencial (sección A).

Se requiere intuición para pensar como un químico; con intuición química es posible, cuando se observa un objeto cotidiano o una muestra de una sustancia química, imaginar los átomos que los componen. No basta con ella, también se debe tener la capacidad de zambullirse profundamente con la imaginación en el interior de la materia y descubrir la estructura interna de los átomos que la forman. Para poder entender tal estructura y cómo se relaciona con las propiedades químicas de los elementos, se debe comprender la **estructura electrónica** del átomo, la descripción de cómo los electrones se disponen alrededor de su núcleo.

Tan pronto se inicia esta travesía hacia el interior del átomo, se descubre una característica extraordinaria de nuestro mundo. Cuando Rutherford propuso el modelo nuclear del átomo a comienzos del siglo XX (sección B), pretendió utilizar la **mecánica clásica**, las leyes del movimiento propuestas por Newton en el siglo XVII, para describir su estructura electrónica. Después de todo, la mecánica clásica había sido sumamente exitosa para la descripción del movimiento de objetos visibles como los balones y los planetas. Sin embargo, rápidamente se evidenció que la mecánica clásica fracasa cuando se aplica a los electrones en los átomos. Debían desarrollarse entonces nuevas leyes, que luego fueron conocidas como **mecánica cuántica**.

Las secciones introductorias de este capítulo siguen el desarrollo de la mecánica cuántica y el modelo nuclear moderno del átomo. En primer lugar se describe cómo los experimentos llevaron a los conceptos modernos respecto de la naturaleza de la materia y de la radiación. Luego se expone cómo los experimentos adicionales condujeron a un perfeccionamiento profundo del modelo de Dalton del átomo como una esfera indivisible y clarificaron la estructura del modelo nuclear atómico de Rutherford (sección B).

OBSERVACIÓN DE LOS ÁTOMOS

Para investigar las estructuras internas de objetos tan pequeños como los átomos, se los puede observar indirectamente a través de las propiedades de la radiación electromagnética que ellos emiten. Luego se propone un modelo de la estructura del átomo que explica dichas propiedades. El análisis de la radiación electromagnética emitida o absorbida por las sustancias es una rama de la química denominada **espectroscopia**. Veremos cómo utilizar la espectroscopia atómica –la espectroscopia aplicada a los átomos– para determinar sus estructuras.

OBSERVACIÓN DE LOS ÁTOMOS
1.1 Características de la radiación electromagnética
1.2 Radiación, cuantos y fotones
1.3 La dualidad onda-partícula de la materia
1.4 El principio de incertidumbre
1.5 Funciones de onda y niveles de energía
1.6 Espectros atómicos y niveles de energía

MODELOS DE ÁTOMOS
1.7 El número cuántico principal
1.8 Orbitales atómicos
1.9 Espín electrónico
1.10 Estructura electrónica del hidrógeno

ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS
1.11 Energías de los orbitales
1.12 El principio de construcción
1.13 La estructura electrónica y la tabla periódica

PERIODICIDAD DE LAS PROPIEDADES ATÓMICAS
1.14 Radio atómico
1.15 Radio iónico
1.16 Energía de ionización
1.17 Afinidad electrónica
1.18 Efecto de par inerte
1.19 Relaciones diagonales

IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES
1.20 Elementos de los grupos principales
1.21 Metales de transición

Copyrighted material

1.1 Características de la radiación electromagnética

Como se vio en la sección A, se puede pensar en un *campo* como una región donde se ejercen influencias, como el campo gravitatorio de la Tierra.

Los valores de las constantes fundamentales se detallan en una lista en la retiración de tapa de este libro. Un valor más preciso para la velocidad de la luz es $2{,}998 \times 10^8$ m·s^{-1}.

Un rayo de **radiación electromagnética** está conformado por oscilaciones (variaciones en el tiempo) de campos eléctricos y magnéticos que viajan a través del espacio vacío a $3{,}00 \times 10^8$ m·s^{-1}, o poco más de 670 millones de millas por hora. Esta velocidad se simboliza como c y se denomina "velocidad de la luz". La luz visible es una forma de radiación electromagnética, como lo son las ondas de radio, las microondas y los rayos X. Todas estas formas de radiación transfieren energía desde una región del espacio hasta otra. El calor del sol que sentimos es una pequeña proporción del total de la energía que éste emite y es transportado hasta nosotros a través del espacio como radiación electromagnética.

Una razón por la cual la radiación electromagnética es una buena herramienta para el estudio de los átomos es que un campo eléctrico ejerce acciones sobre las partículas cargadas, como los electrones. Cuando un rayo de luz pasa por donde está un electrón, su campo eléctrico impulsa al electrón una y otra vez, primero en una dirección y luego en la dirección opuesta. Es decir que el campo oscila tanto en su dirección como en su fuerza (fig. 1.1). El número de **ciclos** (cambios completos de dirección alejándose y acercándose a la fuerza y dirección iniciales) por segundo se denomina **frecuencia** de la radiación, ν (la letra griega nu). La unidad de frecuencia, 1 hertz (1 Hz), se define como 1 ciclo por segundo:

$$1 \text{ Hz} = 1 \cdot \text{s}^{-1}$$

La radiación electromagnética de frecuencia 1 Hz impulsa una carga en una dirección, luego en la dirección opuesta y retorna a la dirección original una vez por segundo. La frecuencia de la radiación electromagnética que observamos como luz visible es cercana a 10^{15} Hz y de esta manera su campo eléctrico cambia la dirección alrededor de mil billones (10^{15}) de veces en un segundo a medida que pasa por un punto dado.

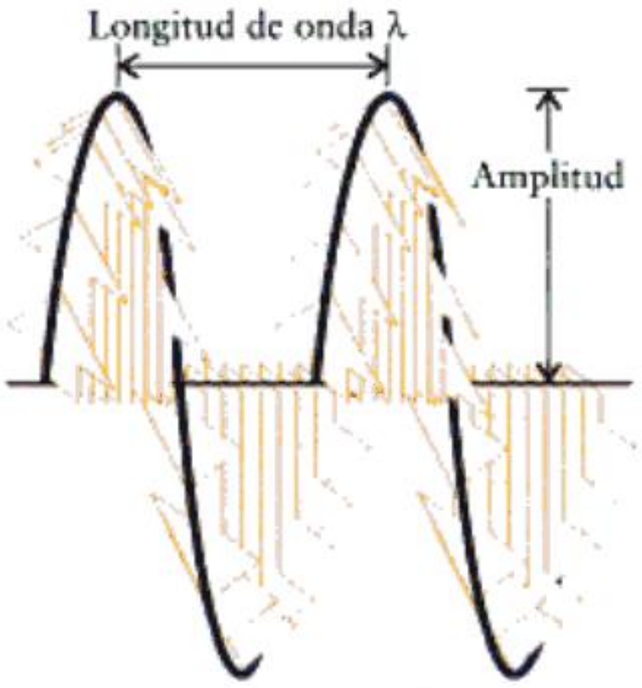


FIGURA 1.1 El campo eléctrico de la radiación electromagnética oscila en tiempo y espacio. Este diagrama representa "una fotografía instantánea" de una onda electromagnética en un instante dado. La longitud de una flecha en cualquier punto indica la intensidad de la fuerza que ejerce el campo sobre una partícula cargada en dicho punto. La distancia entre los picos es la longitud de onda de la radiación y la altura de la onda por sobre la línea central corresponde a la amplitud.

Una fotografía instantánea de una onda de radiación electromagnética que se propaga a través del espacio se vería como en la figura 1.1. La onda se caracteriza por su amplitud y su longitud de onda. La **amplitud** es la altura de la onda por sobre la línea central. El cuadrado de la amplitud determina la **intensidad**, o brillo, de la radiación. La **longitud de onda**, λ (la letra griega lambda), es la distancia entre dos picos. Las longitudes de onda de la luz visible son cercanas a 500 nm. A pesar de que una longitud de 500 nm es solo la mitad de una milésima de milímetro (de manera tal que usted *apenas* podrá imaginarla), ella es mucho mayor que los diámetros de los átomos, generalmente de alrededor de 0,2 nm.

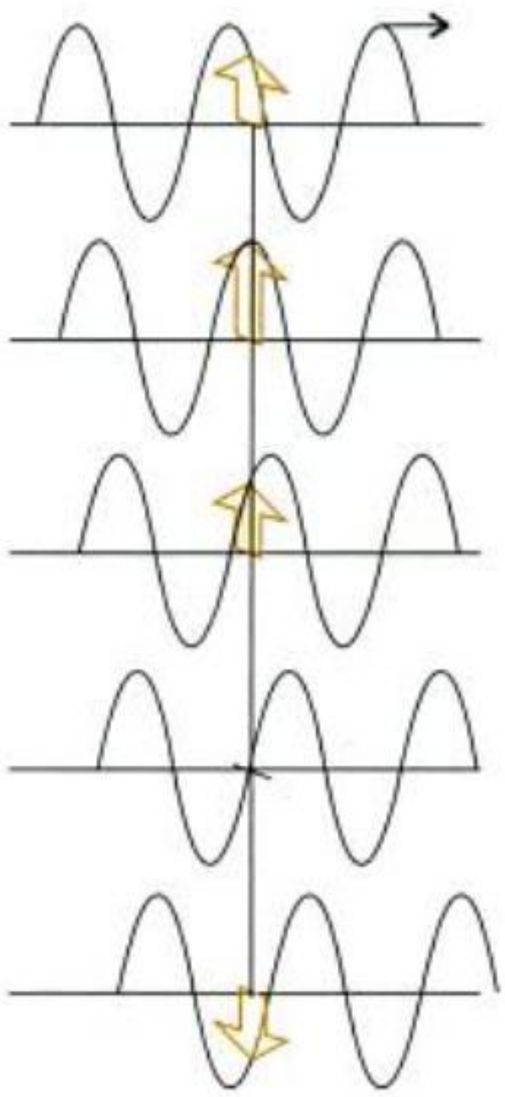
Diferentes longitudes de onda de la radiación electromagnética corresponden a diferentes regiones del espectro (véase el cuadro 1.1). Nuestros ojos detectan radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas en el rango de 700 nm (luz roja) a 400 nm (luz violeta). La radiación en este rango se denomina **luz visible** y la frecuencia de la luz visible determina su color. La luz blanca, que incluye a la luz solar, es una mezcla de todas las longitudes de onda de la luz visible.

CUADRO 1.1 Color, frecuencia y longitud de onda de la radiación electromagnética

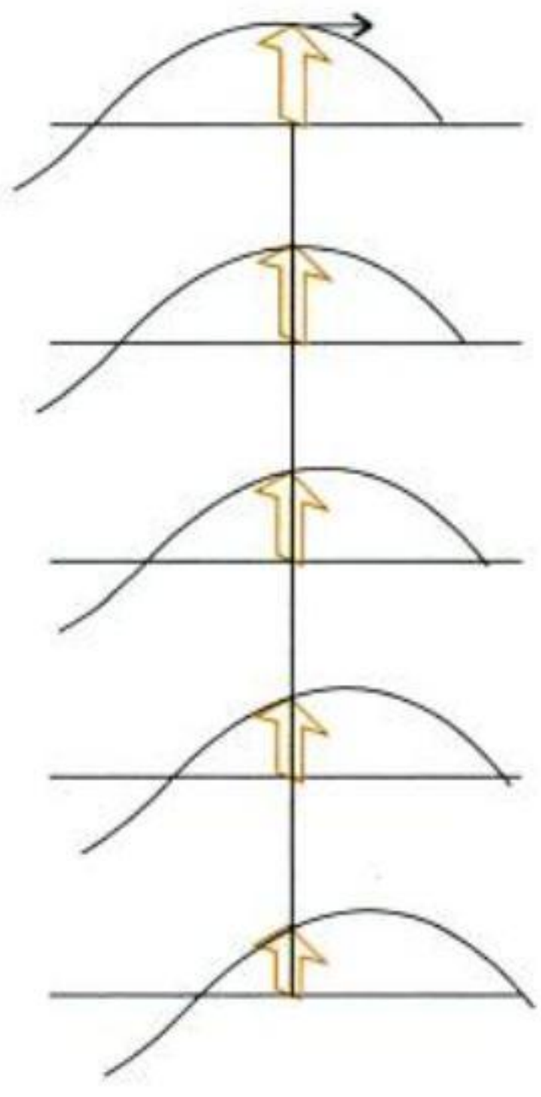
Tipo de radiación	Frecuencia (10^{14} Hz)	Longitud de onda (nm, 2 cs)*	Energía por fotón (10^{-19} J)
rayos X y rayos γ	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
ultravioleta	8,6	350	5,7
luz visible			
violeta	7,1	420	4,7
azul	6,4	470	4,2
verde	5,7	530	3,8
amarillo	5,2	580	3,4
naranja	4,8	620	3,2
rojo	4,3	700	2,8
infrarrojo	3,0	1 000	2,0
microondas y ondas de radio	$\leq 10^{-5}$	$\geq 3 \times 10^6$	$\leq 10^{-3}$

*La abreviatura cs indica el número de cifras significativas de los datos. Las frecuencias, longitudes de onda y energías son valores característicos; no deben considerarse como precisos.

Copyrighted material



(a) Longitud de onda corta, frecuencia alta



(b) Longitud de onda larga, frecuencia baja

FIGURA 1.2 (a) Radiación de longitud de onda corta: la flecha vertical muestra cómo cambia el campo eléctrico en cinco instantes sucesivos. (b) Para los mismos cinco instantes, el campo eléctrico de la radiación de longitud de onda larga cambia mucho menos. Las flechas horizontales en las imágenes superiores muestran que en cada caso la onda ha recorrido la misma distancia. La radiación de longitud de onda corta posee frecuencia alta mientras que la radiación de longitud de onda larga presenta frecuencia baja.

Imagine ahora la onda de la figura 1.1 desplazándose a su velocidad real, la velocidad de la luz, *c*. Si la longitud de onda de la luz es muy corta, muchas oscilaciones completas pasan por un punto dado en un segundo (fig. 1.2a). Si la longitud de onda es larga, la luz aún viaja a la velocidad *c*, pero un número menor de oscilaciones completas pasa por dicho punto en un segundo (fig. 1.2b). Por lo tanto, la longitud de onda corta corresponde a una radiación de alta frecuencia y la longitud de onda larga corresponde a una radiación de baja frecuencia. La relación precisa es

$$\text{Longitud de onda} \times \text{frecuencia} = \text{velocidad de la luz, o } \lambda\nu = c \qquad (1)^*$$

Por ejemplo, suponga que se quiere hallar la longitud de onda de la luz azul de frecuencia $6{,}4 \times 10^{14}$ Hz. Entonces,

$$\text{De } \lambda = \frac{c}{\nu}, \qquad \lambda = \frac{2{,}998 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{6{,}4 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}} = \frac{2{,}998 \times 10^8}{6{,}4 \times 10^{14}}\ \text{m} = 4{,}7 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

o alrededor de 470 nm. La luz azul, cuya frecuencia es relativamente alta, tiene menor longitud de onda que la luz roja, cuya longitud de onda es cercana a 700 nm.

AUTOEVALUACIÓN 1.1A Calcule las longitudes de onda de las luces del semáforo a medida que cambian. Asuma que las luces emiten las siguientes frecuencias: verde, $5{,}75 \times 10^{14}$ Hz; amarillo, $5{,}15 \times 10^{14}$ Hz; rojo, $4{,}27 \times 10^{14}$ Hz.

[***Respuesta***: verde, 521 nm; amarillo, 582 nm; rojo, 702 nm]

AUTOEVALUACIÓN 1.1B ¿Cuál es la longitud de onda de una estación de radio que transmite a 98,4 MHz?

Hasta donde se sabe, no existe un límite superior ni inferior para la longitud de onda de la radiación electromagnética (fig. 1.3). La **radiación ultravioleta** es la radiación de frecuencia mayor que la de la luz violeta; su longitud de onda es algo menor de 400 nm. Este componente perjudicial de la radiación solar es el responsable del bronceado y de las quemaduras de sol; la capa de ozono impide que alcance la superficie de la Tierra en grandes cantidades. La **radiación infrarroja**, que experimentamos como calor, tiene frecuencia menor y longitud de onda más larga que la luz roja; su longitud de onda es un poco mayor de 800 nm. Las microondas, que se utilizan en radares y en hornos de microondas, poseen longitudes de onda comprendidas en el rango del milímetro al centímetro.

El color de la luz depende de su frecuencia y de su longitud de onda; la radiación de longitud de onda larga tiene frecuencia menor que la radiación de longitud de onda corta.

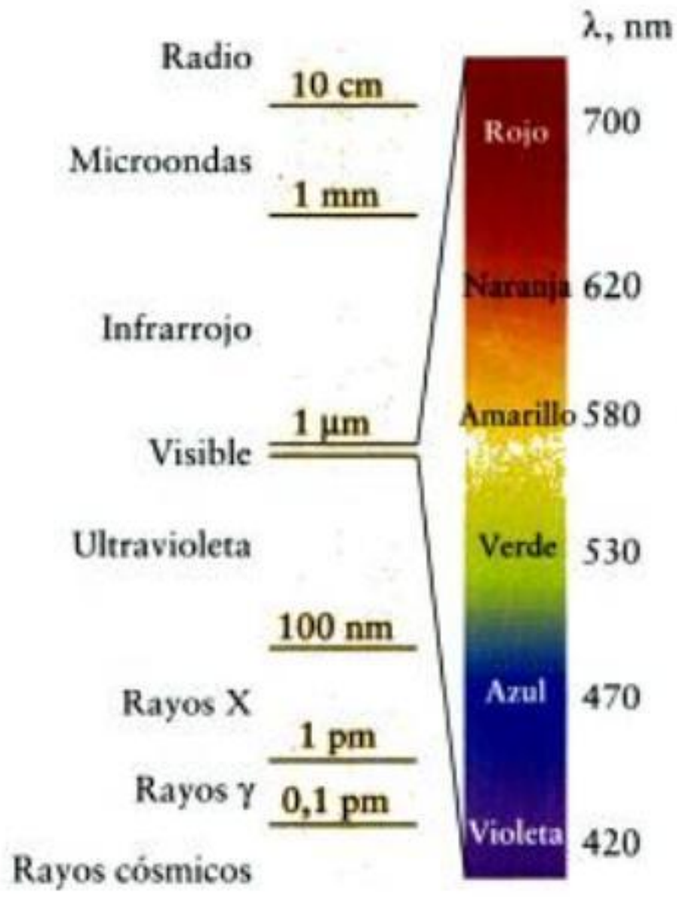


FIGURA 1.3 El espectro electromagnético y la denominación de sus regiones. La región designada "luz visible" ocupa un rango muy estrecho de longitudes de onda. Las regiones no están dibujadas a escala.

Las teorías modernas sugieren que el concepto del espacio deja de aplicarse a una escala de 10^{-34} m, la cual entonces podría constituir un límite inferior para la longitud de onda de la radiación electromagnética.

Copyrighted material

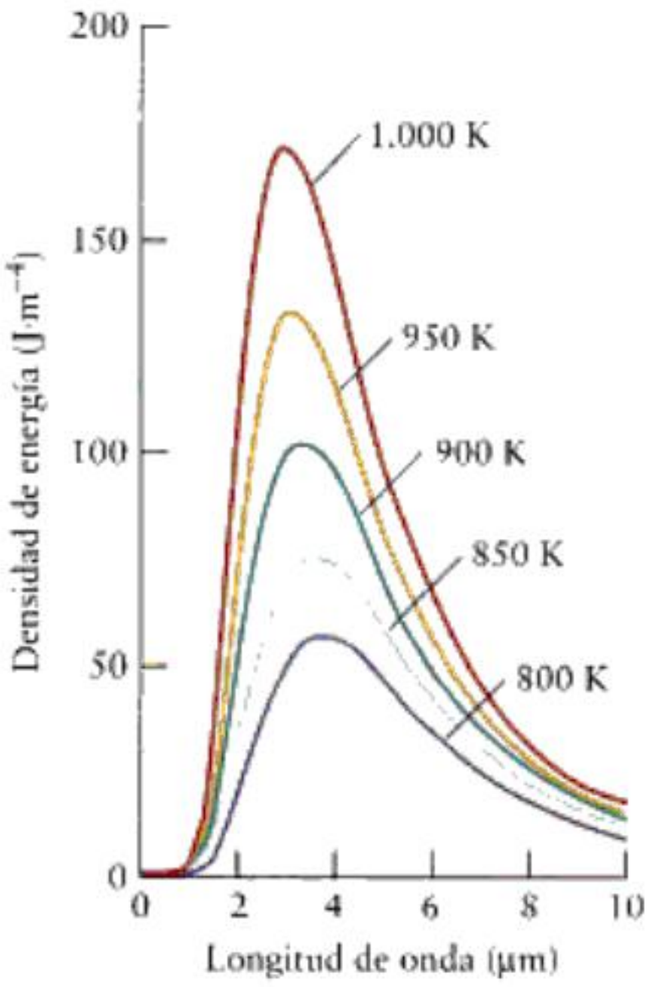


FIGURA 1.4 Intensidad de la radiación emitida por un cuerpo negro caliente como función de la longitud de onda. A medida que aumenta la temperatura, la energía total emitida (el área bajo la curva) se incrementa abruptamente y la intensidad máxima de emisión se desplaza hacia longitudes de onda más cortas. (Para obtener la energía en un volumen V y a longitudes de onda λ y $\lambda + \Delta\lambda$, se multiplica la densidad de energía por V y $\Delta\lambda$.)

1.2 Radiación, cuantos y fotones

A medida que un objeto se calienta a altas temperaturas, resplandece de manera más brillante –el fenómeno de **incandescencia**– y el color de la luz que emite cambia desde el rojo, pasando por el naranja y el amarillo, hasta el blanco. Estas observaciones son *cualitativas*. Para estudiar el efecto *cuantitativamente*, los científicos debieron medir la intensidad de la radiación en cada longitud de onda y repetir las mediciones en una variedad de temperaturas diferentes. Estos experimentos causaron una de las mayores revoluciones que hayan ocurrido alguna vez en la ciencia. La figura 1.4 muestra algunos de los resultados experimentales; el "objeto caliente" utilizado se conoce como **cuerpo negro** (¡a pesar de que éste puede resplandecer de color blanco!). Esta expresión significa que el objeto no favorece la absorción ni la emisión de una longitud de onda por sobre otra. Las curvas en la figura 1-4 muestran la intensidad de la **radiación del cuerpo negro**, la radiación emitida en diferentes longitudes de onda por un cuerpo negro caliente a diversas temperaturas.

Dos componentes cruciales de la información experimental que tuvieron que ser incorporados dentro de todo modelo de radiación del cuerpo negro fueron descubiertos hacia finales del siglo XIX. En 1879, Josef Stefan investigó el brillo creciente de un cuerpo negro cuando éste se calienta y descubrió que la intensidad total de la radiación emitida a todas las longitudes de onda se incrementa de manera proporcional a la cuarta potencia de la temperatura (fig.1.5). Esta relación cuantitativa se conoce hoy en día como la **ley de Stefan-Boltzmann** y comúnmente se expresa como

$$\frac{\text{Potencia emitida}\ (\text{watts})}{\text{Superficie}\ (\text{m}^2)} = \text{constante} \times T^4 \qquad (2)$$

donde T denota la temperatura absoluta, expresada en la escala Kelvin (apéndice 1B). El valor experimental de la constante es $5{,}67 \times 10^{-8}\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$, donde W significa watts ($1\ \text{W} = 1\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$). Algunos años después, en 1893, Wilhelm Wien examinó el cambio en el color de la radiación de un cuerpo negro cuando la temperatura se incrementa y descubrió que la longitud de onda correspondiente a la máxima intensidad, $\lambda_{máx}$, es inversamente proporcional a la temperatura, $\lambda_{máx} \propto 1/T$, y por lo tanto $\lambda_{máx} \times T$ es una constante (fig.1.6). Este resultado cuantitativo se denomina actualmente **ley de Wien** y se expresa normalmente como

$$T\,\lambda_{máx} = \tfrac{1}{5}c_2 \qquad (3)$$

La denominación *ley de Stefan-Boltzmann* reconoce la contribución teórica de Ludwig Boltzmann.

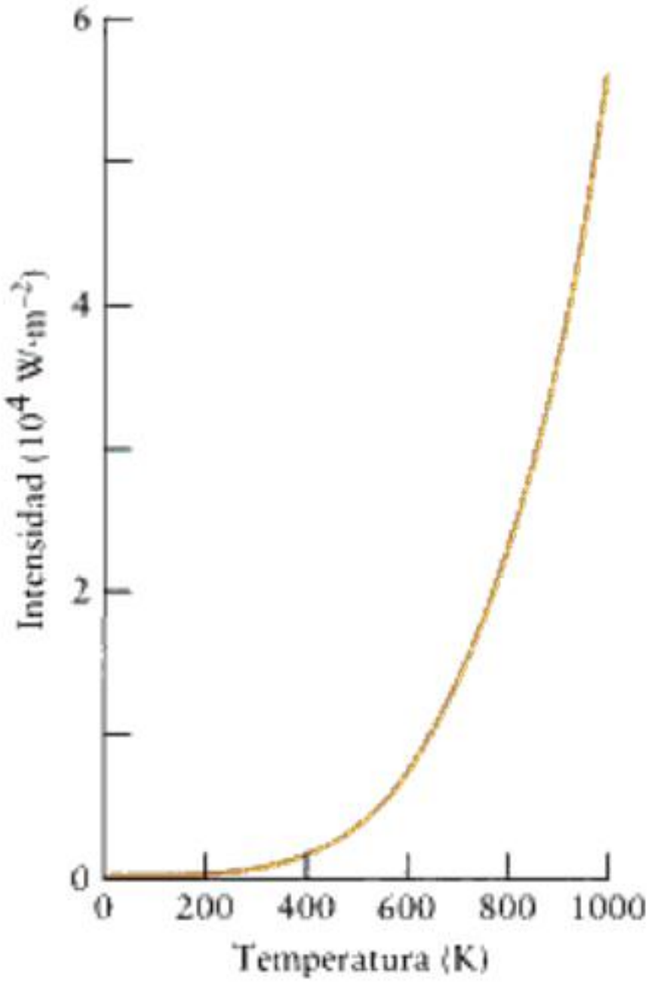


FIGURA 1.5 La intensidad total de la radiación emitida por un cuerpo negro caliente se incrementa de modo proporcional a la cuarta potencia de la temperatura; de esta manera, un cuerpo a 1 000 K emite más de 120 veces la energía emitida por el mismo cuerpo a 300 K.

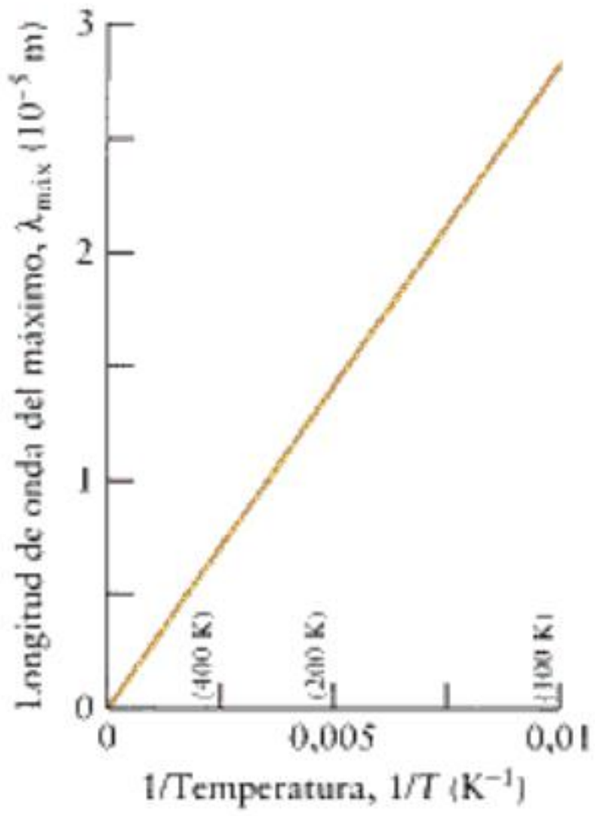


FIGURA 1.6 A medida que se eleva la temperatura (1/T disminuye), la longitud de onda de emisión máxima se desplaza hacia valores más pequeños.

Copyrighted material

donde c_2 recibe el nombre de **segunda constante de radiación**. El valor empírico (experimental) de c_2 es $1{,}44 \times 10^{-2}$ K·m.

EJEMPLO 1.1 Ejercicio de muestra: determinación de la temperatura en la superficie de una estrella

La máxima intensidad de la radiación solar se manifiesta a 490, nm. ¿Cuál es la temperatura en la superficie del Sol?

SOLUCIÓN Se puede emplear la ley de Wien para determinar la temperatura en la superficie de las estrellas si se las considera cuerpos negros calientes:

Partiendo de $T\lambda_{máx} = \frac{1}{5}c_2$ expresado como $T = \dfrac{c_2}{5\lambda_{máx}}$,

$$T = \frac{1{,}44 \times 10^{-2}\ \text{K·m}}{5 \times 4{,}90 \times 10^{-7}\ \text{m}} = \frac{1{,}44 \times 10^{-2}}{5 \times 4{,}90 \times 10^{-7}}\ \text{K} = 5{,}88 \times 10^{3}\ \text{K}$$

Es decir que la temperatura en la superficie solar es aproximadamente 6 000 K.

AUTOEVALUACIÓN 1.2A En 1965 se descubrió que la radiación electromagnética con un máximo a 1,05 mm (comprendida en la región de las microondas) se extiende por todo el universo. ¿Cuál es la temperatura del espacio "vacío"?

[*Respuesta:* 2,74 K]

AUTOEVALUACIÓN 1.2B Una gigante roja es una etapa tardía en la evolución de una estrella. El promedio de la longitud de onda máxima de 700, nm demuestra que la gigante roja se enfría a medida que desaparece ¿Cuál es la temperatura en la superficie de una gigante roja?

Para los investigadores del siglo XIX, el procedimiento natural para explicar las leyes de la radiación del cuerpo negro era establecer un modelo de radiación electromagnética en términos de ondas y utilizar la física clásica para deducir sus características. Sin embargo, para su sorpresa, encontraron que las características que deducían no concordaban con sus observaciones. Lo peor de todo fue la **catástrofe ultravioleta:** la física clásica predecía que cualquier cuerpo negro a cualquier temperatura no nula debería emitir intensa radiación ultravioleta ¡e incluso rayos X y rayos γ! De acuerdo a la física clásica, cualquier objeto caliente devastaría la campiña con radiación de alta frecuencia. Incluso el cuerpo humano a 37 °C resplandecería en la oscuridad. De hecho, no existiría la oscuridad.

La explicación que resolvió el problema provino del físico alemán Max Planck en 1900. Él propuso que el intercambio de energía entre materia y radiación ocurre en **cuantos** o paquetes de energía. Planck centró su atención sobre los átomos calientes del cuerpo negro que oscilan rápidamente. Su idea central fue que un átomo que oscila a una frecuencia ν puede intercambiar energía con sus alrededores solo en paquetes de magnitud

El término *cuanto* proviene de la palabra latina que significa "cantidad", literalmente "¿cuánto?".

$$E = h\nu \qquad (4)^*$$

La constante h, hoy llamada **constante de Planck**, tiene un valor de $6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s. Si el átomo oscilante libera una energía E a su entorno, se detectará una radiación de frecuencia $\nu = E/h$.

La hipótesis de Planck implica que la radiación de frecuencia ν puede ser generada solo si un oscilador de tal frecuencia ha adquirido la energía mínima necesaria para iniciar la oscilación. A bajas temperaturas no hay suficiente energía disponible para inducir las oscilaciones de muy altas frecuencias, y de esta manera el objeto no genera radiación ultravioleta de alta frecuencia. Como resultado, las curvas de intensidad de la figura 1.4 desaparecen para las frecuencias altas (longitudes de onda cortas) y no puede haber catástrofe ultravioleta. En contraposición, la física clásica asumía que un oscilador podría oscilar con cualquier energía y por lo tanto, incluso a bajas temperaturas, los osciladores de alta frecuencia podrían contribuir a la radiación emitida. Asimismo, la hipótesis es exitosa *cuantitativamente*, porque Planck pudo utilizar su propuesta para derivar las leyes de Stefan-Boltzmann y de Wien. También consiguió calcular la variación de la intensidad en

Copyrighted material

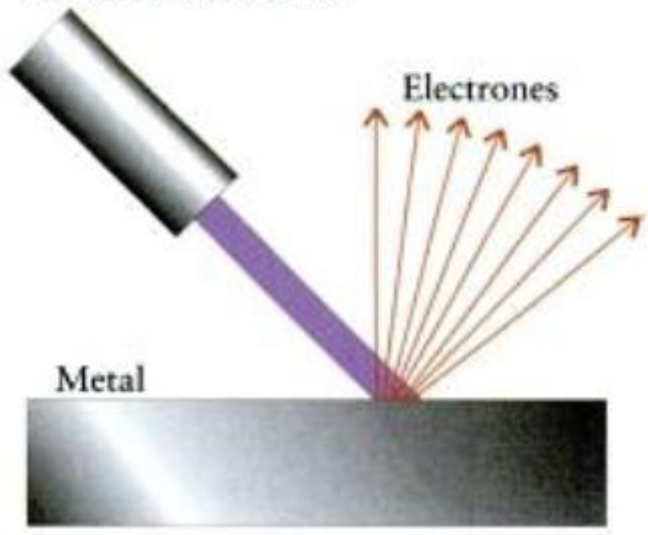


FIGURA 1.7 Cuando un metal se expone a la radiación ultravioleta, los electrones son expulsados siempre que la frecuencia esté por encima de un valor umbral que es característico del metal.

función de la longitud de onda y obtuvo una curva que coincidió casi exactamente con la curva experimental.

Para lograr esta exitosa teoría, Planck tuvo que descartar la física clásica, que no establece restricciones respecto de la mínima cantidad de energía que puede ser transferida de un objeto a otro. En su lugar, propuso que la energía se transfiere en paquetes discretos. Para justificar una revolución tan espectacular se necesitaba más evidencia. Tal evidencia provino del **efecto fotoeléctrico**, la expulsión de electrones de un metal cuando su superficie se expone a la radiación ultravioleta (fig. 1.7). Las observaciones experimentales fueron las siguientes:

1. Los electrones no son expulsados a menos que la radiación posea una frecuencia por sobre un cierto valor umbral característico de cada metal.

2. Los electrones son expulsados inmediatamente, sin importar cuán baja sea la intensidad de la radiación.

3. La energía cinética de los electrones expulsados aumenta linealmente con la frecuencia de la radiación incidente.

Einstein halló una explicación para estas observaciones y, al hacerlo, cambió profundamente nuestra concepción del campo electromagnético. Propuso que la radiación electromagnética está compuesta por partículas, que posteriormente fueron denominadas **fotones**. Cada fotón puede ser considerado como un paquete de energía y la energía de un único fotón se relaciona con la frecuencia de la radiación a través de la ecuación (4) ($E = h\nu$). Por ejemplo, los fotones ultravioletas son más energéticos que los fotones de la luz visible, que posee frecuencias menores. De acuerdo con este modelo fotónico de la radiación electromagnética, se puede visualizar un rayo de luz roja como una corriente de fotones de una energía particular, a la luz amarilla como una corriente de fotones de mayor energía y a la luz verde como una corriente de fotones de energía aún mayor. Es importante notar que la intensidad de la radiación es un índice del *número* de fotones presentes, mientras que $E = h\nu$ es una medida de la *energía* de cada fotón individual. Por ejemplo, la energía de un único fotón de luz azul de frecuencia $6{,}4 \times 10^{14}$ Hz es

$$E = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}) \times (6{,}4 \times 10^{14}\ \text{Hz}) = 4{,}2 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Para deducir este valor se utilizó $1\text{Hz} = 1\ \text{s}^{-1}$, de esta manera $\text{J·s} \times \text{Hz} = \text{J·s} \times \text{s}^{-1} = \text{J}$.

AUTOEVALUACIÓN 1.3A ¿Cuál es la energía de un fotón de luz amarilla cuya frecuencia es $5{,}2 \times 10^{14}$ Hz?

[*Respuesta:* $3{,}4 \times 10^{-19}$ J]

AUTOEVALUACIÓN 1.3B ¿Cuál es la energía de un fotón de luz naranja cuya frecuencia es $4{,}8 \times 10^{14}$ Hz?

Se dice que una propiedad y varía linealmente con x si la relación entre y y x puede escribirse como $y = b + mx$, donde b y m son constantes. Véase el apéndice 1E.

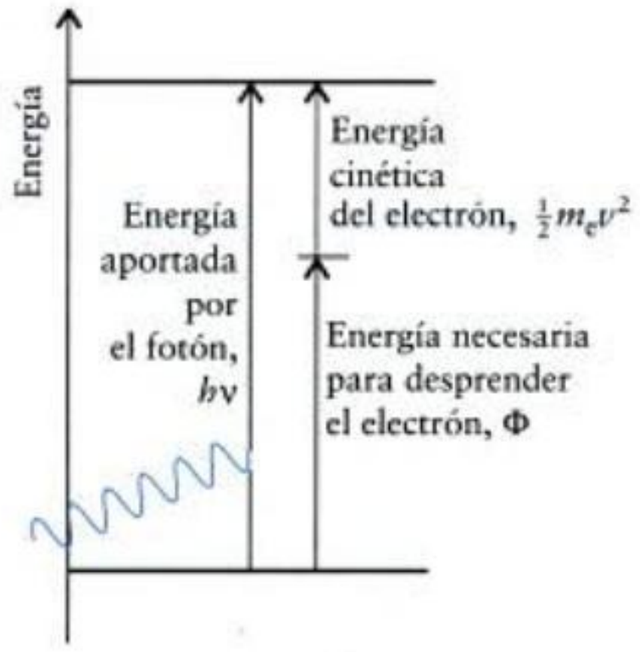


FIGURA 1.8 En el efecto fotoeléctrico, un fotón con energía $h\nu$ choca contra la superficie de un metal y su energía es absorbida por un electrón. Si la energía del fotón es mayor que la función de trabajo del metal, Φ, el electrón absorbe la energía suficiente para desprenderse del metal. La energía cinética del electrón expulsado es la diferencia entre la energía del fotón y la función de trabajo: $\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$.

Las características del efecto fotoeléctrico son simples de explicar si se imagina a la radiación electromagnética en forma de fotones. Si la radiación incidente tiene frecuencia ν, consiste de una corriente de fotones de energía $h\nu$. Estas partículas colisionan con los electrones en el metal. La energía requerida para desprender un electrón de la superficie del metal se denomina la **función de trabajo** del metal y se simboliza como Φ (phi mayúscula). Si la energía de un fotón es menor que la energía necesaria para desprender un electrón del metal, entonces el electrón no será expulsado, independientemente de la intensidad de la radiación. Sin embargo, si la energía del fotón, $h\nu$, es mayor que Φ, entonces un electrón es expulsado con una energía cinética $E_K = \frac{1}{2}m_e v^2$, igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente y la función trabajo: $E_K = h\nu - \Phi$ (fig. 1.8). Se deduce que

$$\underbrace{\tfrac{1}{2}m_e v^2}_{\substack{\text{energía cinética}\\ \text{del electrón}\\ \text{expulsado}}} = \underbrace{h\nu}_{\substack{\text{energía provista}\\ \text{por el fotón}}} - \underbrace{\Phi}_{\substack{\text{energía necesaria}\\ \text{para expulsar el}\\ \text{electrón}}} \qquad (5)^*$$

Tenga cuidado de no confundir el símbolo para la velocidad, v (de velocidad), del símbolo para la frecuencia, ν (la letra griega nu).

Esta expresión indica que una representación gráfica de la energía cinética de los electrones expulsados en función de la frecuencia de la radiación debería dar como resultado una línea recta de pendiente h, la misma para todos los metales, y de ordenada en el origen

Copyrighted material

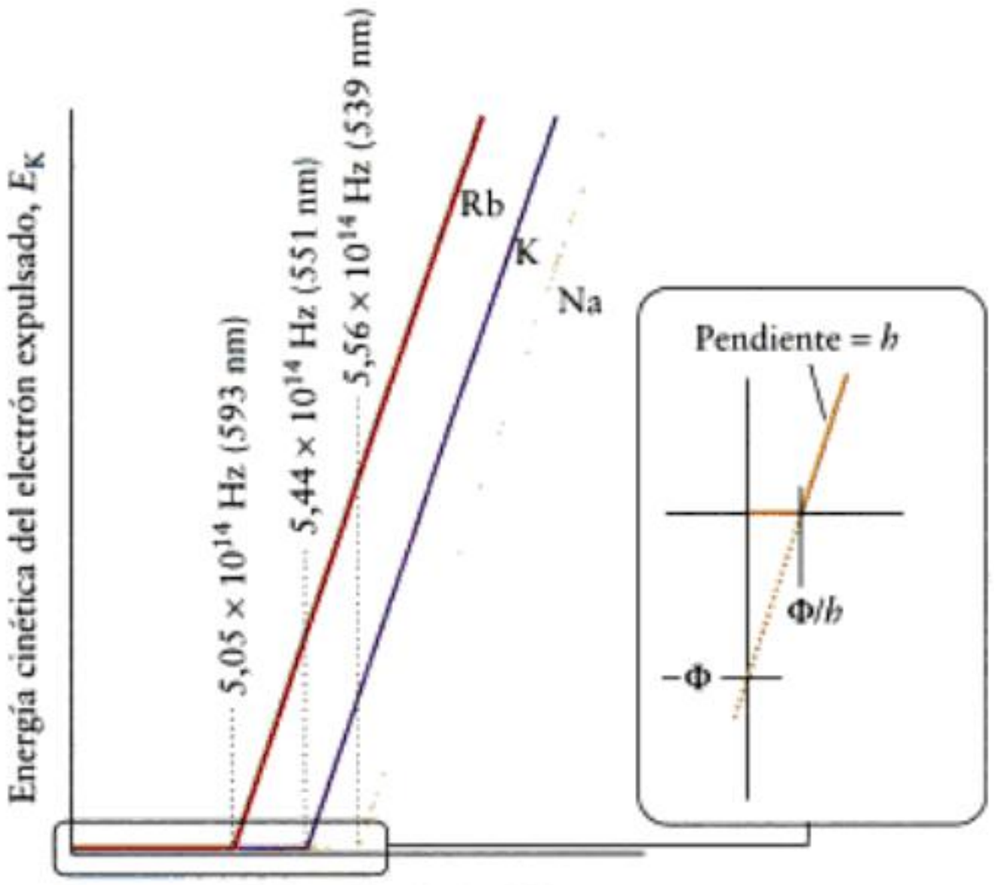


FIGURA 1.9 Cuando los fotones chocan contra un metal, no se desprenden electrones a menos que la radiación incidente tenga una frecuencia superior a un valor que es característico del metal. La energía cinética de los electrones expulsados varía linealmente con la frecuencia de la radiación incidente. El inserto muestra la relación de la pendiente y de las intersecciones con los dos ejes respecto de los parámetros de la ecuación **(5)**.

(extrapolada) $-\Phi$, característica de cada metal. La intersección con el eje horizontal (que corresponde a una energía cinética del electrón expulsado igual a cero) es en cada caso Φ/h.

Se pueden interpretar ahora las observaciones experimentales del efecto fotoeléctrico a la luz de la teoría de Einstein:

1. Un electrón puede ser arrancado del metal solo si recibe por lo menos una determinada energía mínima, Φ, del fotón durante la colisión. Por lo tanto, la frecuencia de la radiación debe tener un valor mínimo particular si los electrones han de ser expulsados. Esta frecuencia mínima depende de la función de trabajo y por consiguiente de la identidad del metal (fig. 1.9).

2. Siempre que un fotón tenga la energía suficiente, una colisión produce la expulsión inmediata del electrón.

3. La energía cinética del electrón expulsado del metal aumenta linealmente con la frecuencia de la radiación incidente de acuerdo a la ecuación (5).

El efecto fotoeléctrico proporciona fuerte apoyo a la idea de que la radiación electromagnética consiste en fotones que se comportan como partículas. Sin embargo, ¡hay abundante evidencia que demuestra que la radiación electromagnética se comporta como ondas! La evidencia más convincente es la observación de la **difracción**, el patrón de intensidades altas y bajas generado por un objeto en el recorrido de un rayo de luz (fig. 1.10). Un patrón de difracción se origina cuando los picos y los valles de las ondas que siguen una trayectoria interfieren con los picos y los valles de las ondas que siguen otro recorrido. Si los picos coinciden, la amplitud de la onda (su altura) se incrementa; este incremento se denomina **interferencia constructiva** (fig. 1.11a). Si los picos de una onda coinciden con los valles de otra onda, la amplitud de la onda disminuye por **interferencia destructiva** (fig. 1.11b). Este efecto es la base de una técnica útil para estudiar la materia. Por ejemplo, la difracción de rayos X es una de las herramientas más importantes para el estudio de las estructuras de las moléculas (véase la técnica 3, a continuación del capítulo 5).

Repasemos ahora la evidencia acerca de la naturaleza de la radiación electromagnética. Los resultados de algunos experimentos (el efecto fotoeléctrico) imponen el concepto de que la radiación electromagnética está formada por partículas. Los resultados de otros experimentos (la difracción) sugieren con la misma firmeza la noción de que la radiación electromagnética está compuesta por ondas. De esta manera llegamos al centro de la física moderna. Los experimentos nos obligan a aceptar la **dualidad onda-partícula** de la radiación electromagnética, en la cual se combinan los conceptos de ondas y de partículas. En el modelo ondulatorio, la intensidad de la radiación es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda. En el modelo de partículas, la intensidad es proporcional al número de fotones presentes en cada instante.

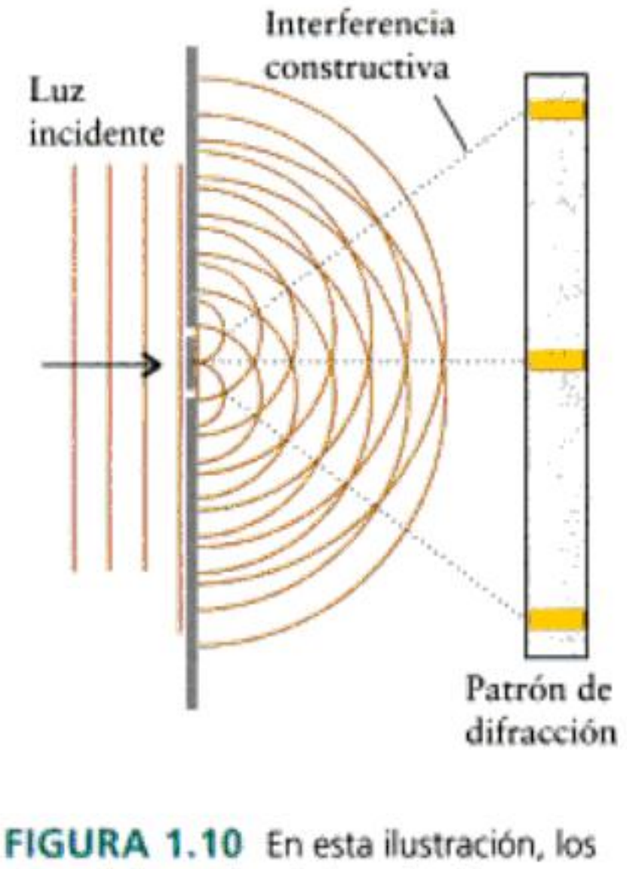


FIGURA 1.10 En esta ilustración, los picos de las ondas de la radiación electromagnética se representan por líneas naranjas. Cuando la radiación proveniente desde la izquierda (líneas verticales) pasa a través de un par de orificios cercanos se generan ondas circulares en cada orificio. Dichas ondas interfieren unas con otras. En los sitios en donde interfieren constructivamente (como se indica por las posiciones de las líneas punteadas) se observa una línea brillante sobre la pantalla ubicada detrás de los orificios; en aquellos sitios en donde la interferencia es destructiva, la pantalla permanece negra.

Copyrighted material

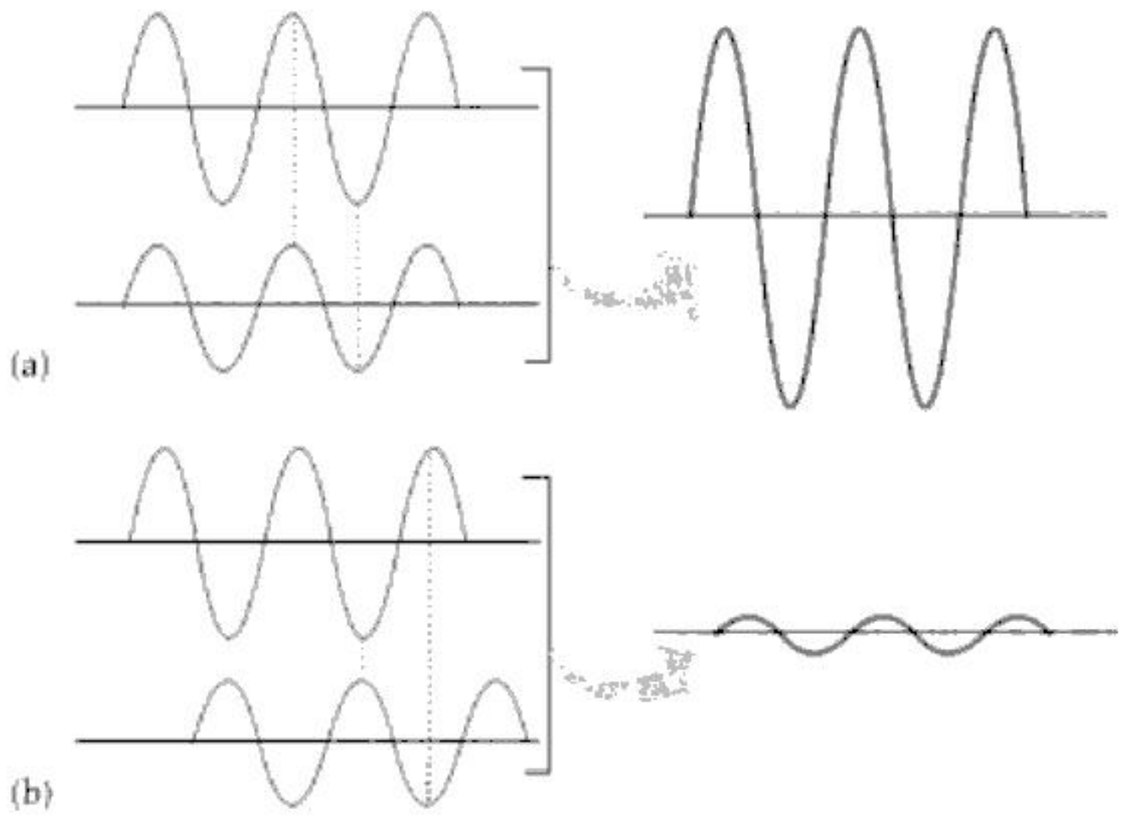


FIGURA 1.11 (a) Interferencia constructiva. Las dos ondas constitutivas (izquierda) se encuentran "en fase", en el sentido de que sus picos y valles coinciden. La amplitud de la resultante (derecha) es la suma de las amplitudes de las componentes. La longitud de onda de la radiación no se modifica por la interferencia, solo lo hace la amplitud. (b) Interferencia destructiva. Las dos ondas constitutivas se encuentran "fuera de fase", en el sentido de que los valles de una coinciden con los picos de la otra. La amplitud de la resultante es mucho menor que la de cualquiera de las componentes.

EJEMPLO 1.2 Interpretación de un rayo de luz en términos de fotones

Una lámpara de descarga evaluada a 25 W (1 W = 1 $J \cdot s^{-1}$) emite una luz amarilla cuya longitud de onda es 580 nm. ¿Cuántos fotones de luz amarilla genera la lámpara en 1,0 s?

ESTRATEGIA Se debería esperar un gran número de fotones porque la energía de un único fotón es muy pequeña. El número de fotones generados en un intervalo de tiempo dado es la energía total emitida en dicho intervalo dividida por la energía de un único fotón. Se calcula la energía de un fotón a partir de su longitud de onda mediante la ecuación (1) para convertir el valor dado de longitud de onda en frecuencia, y de la ecuación (4) para transformar la frecuencia en energía. Para minimizar los errores de redondeo, es aconsejable deducir la expresión más simple de manera simbólica e introducir los datos numéricos en el último paso.

SOLUCIÓN

Paso 1 Hallar la frecuencia de la luz a partir de la ecuación (1)

De $\lambda\nu = c$, $\quad \nu = \dfrac{c}{\lambda}$

Paso 2 Calcular la energía, $E_{\text{fotón}}$, de cada fotón de longitud de onda λ.

De $E = h\nu$, $\quad E_{\text{fotón}} = \dfrac{hc}{\lambda}$

Paso 3 Dividir la energía total, E_{total}, por la energía de un fotón para hallar el número total de fotones, N, que corresponden a la energía total.

De $N = \dfrac{E_{\text{total}}}{E_{\text{fotón}}}$, $\quad N = \dfrac{E_{\text{total}}}{(hc/\lambda)} = \dfrac{\lambda E_{\text{total}}}{hc}$

Paso 4 La energía total emitida por la lámpara es su potencia (P en watts, o joules por segundo) multiplicada por el tiempo, t, durante el cual está encendida.

Reemplazando $E_{\text{total}} = P \times t$: $\quad N = \dfrac{\lambda P t}{hc}$

Paso 5 Se expresa la longitud de onda en metros y se introducen los datos.

$$N = \frac{(5{,}80 \times 10^{-7}\ \text{m}) \times (25\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}) \times (1{,}0\ \text{s})}{(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}) \times (3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}$$
$$= \frac{5{,}80 \times 10^{-7} \times 25 \times 1{,}0}{6{,}626 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}$$
$$= 7{,}3 \times 10^{19}$$

Este resultado significa que, cuando usted enciende la lámpara, ésta genera alrededor de 10^{20} fotones de luz amarilla por segundo. Como se esperaba, éste es un número muy grande.

AUTOEVALUACIÓN 1.4A Otra lámpara de descarga produce 5,0 J de energía por segundo en la región azul del espectro. ¿Cuántos fotones de luz azul (470 nm) generaría la lámpara si se mantuviera encendida durante 8,5 s?

[*Respuesta:* $1{,}0 \times 10^{20}$]

AUTOEVALUACIÓN 1.4B En 1,0 s, una lámpara que produce 25 J de energía por segundo en una cierta región del espectro emite $5{,}5 \times 10^{19}$ fotones de luz en esa región. ¿Cuál es la longitud de onda de la luz emitida?

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Esta longitud de onda corresponde a 0,132 pm. (b) La masa de la canica es $5{,}00 \times 10^{-3}$ kg; entonces

$$\lambda = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}}{(5{,}00 \times 10^{-3}\ \text{kg}) \times (1{,}00\ \text{m·s}^{-1})} = 1{,}33 \times 10^{-31}\ \text{m}$$

Como era esperado, la longitud de onda de la canica es tan pequeña que no se puede detectar. Sin embargo, la longitud de onda del protón que se mueve rápidamente no es mucho menor que el diámetro de un átomo (alrededor de 200 pm).

AUTOEVALUACIÓN 1.5A Calcule la longitud de onda de un electrón que se mueve a 1/1 000 de la velocidad de la luz.

[*Respuesta:* 2,43 nm]

AUTOEVALUACIÓN 1.5B Calcule la longitud de onda de un proyectil de fusil de masa 5,0 g que se desplaza al doble de la velocidad del sonido (la velocidad del sonido es 331 m·s^{-1}).

Los electrones (y la materia en general) poseen tanto propiedades ondulatorias como corpusculares.

1.4 El principio de incertidumbre

La dualidad onda-partícula no solo modifica nuestra comprensión de la radiación electromagnética y de la materia sino que también barre con los fundamentos de la física clásica. En la mecánica clásica, una partícula tiene una **trayectoria** definida, o un curso en el cual la localización y el momento lineal están especificados en cada instante. Sin embargo, no se puede precisar la localización exacta de una partícula si ésta se comporta como una onda: imagine una onda en una cuerda de guitarra, ésta se extiende a lo largo de toda la cuerda y no se encuentra localizada en ningún punto preciso. Una partícula con un momento lineal preciso posee una longitud de onda exacta; pero, dado que carece de sentido hablar de la localización de una onda, se sigue que no es posible especificar la localización de una partícula que tiene un momento lineal preciso.

El problema no desaparecerá. La dualidad onda-partícula niega la posibilidad de especificar la localización si se conoce el momento lineal, y entonces no se puede determinar la trayectoria de las partículas. Si se sabe que una partícula está *aquí* en un instante, ¡no puede decirse *nada* respecto de dónde estará un instante después! La imposibilidad de conocer la posición con precisión arbitrariamente grande si el momento lineal se conoce exactamente es un aspecto de la **complementariedad** de la localización y del momento, de manera tal que si se conoce una propiedad la otra no puede ser conocida. El **principio de incertidumbre de Heisenberg** expresa esta complementariedad cuantitativamente: establece que si se conoce la localización de una partícula con una incertidumbre Δx, entonces el momento lineal paralelo al eje x puede conocerse solo dentro de una incertidumbre Δp, tal que

$$\Delta p \Delta x \geq \tfrac{1}{2}\hbar \qquad (7)^*$$

El símbolo $\hbar$, que se lee "h partida," significa $h/2\pi$, una combinación útil que se encuentra ampliamente en la mecánica cuántica. De acuerdo con lo que se detalla en la retiración de tapa posterior de este libro, $\hbar = 1{,}054\ 57 \times 10^{-34}$ J·s. La ecuación (7) indica que, si la incertidumbre en la posición es muy pequeña (Δx muy pequeño), la incertidumbre en el momento lineal debe ser grande y viceversa (fig. 1.13). El principio de incertidumbre tiene consecuencias prácticas insignificantes para los objetos macroscópicos, pero es de gran importancia para los electrones en los átomos y para la comprensión científica de la naturaleza del mundo.

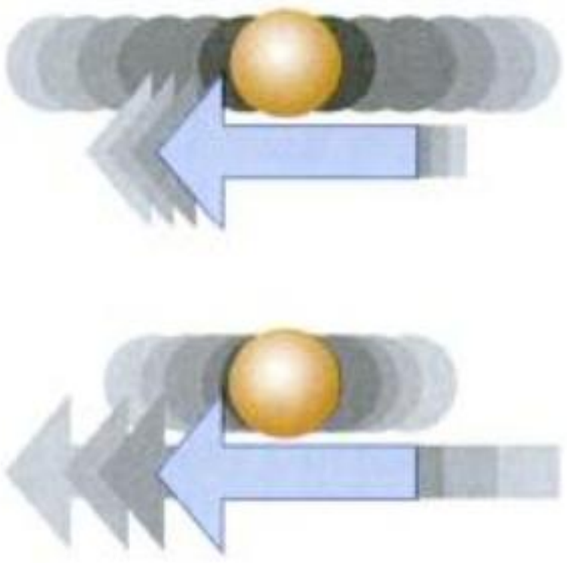


FIGURA 1.13 Representación del principio de incertidumbre. (a) La localización de la partícula está vagamente definida y, por lo tanto, el momento de la partícula (representado por la flecha) puede especificarse de forma razonablemente precisa. (b) La localización de la partícula está bien definida y en consecuencia el momento no puede especificarse muy precisamente.

EJEMPLO 1.4 Utilización del principio de incertidumbre

Estimar la incertidumbre mínima en (a) la posición de una canica de masa 1,0 g si se conoce su velocidad con una aproximación de $\pm 1{,}0\ \text{mm·s}^{-1}$ y (b) la velocidad de un electrón confinado al interior del diámetro de un átomo característico (200, pm).

ESTRATEGIA Se espera que la incertidumbre en la posición de un objeto tan pesado como una canica sea muy pequeña, mientras que la incertidumbre en la velocidad de un electrón, que es muy liviano y está confinado a una pequeña región, sea muy grande. En cada caso,

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

No interesa la solución $A = 0$, porque entonces $\psi(x)$ sería igual a cero en todas partes y ello significa que la partícula no está en ningún lado. Consiguientemente, para garantizar que $\psi(L) = 0$, se hace que se cumpla sen $n\pi = 0$; ello ocurre cuando $kL = n\pi$, donde $n = 1,2,....$ Se obtiene así

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Para hallar la constante restante, A, se utiliza el hecho de que la probabilidad de hallar la partícula en una región de longitud dx (x, x + dx) es $\psi(x)^2 dx$; por consiguiente, la probabilidad total de encontrar la partícula entre $x = 0$ y $x = L$ es la suma (integral) de dichas probabilidades, que debe ser igual a 1 (la partícula debe estar en algún lugar dentro de la caja). Por lo tanto,

$$\int_0^L \psi(x)^2 dx = A^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1$$

El valor de lo integral es $L/2$; entonces $A = (2/L)^{1/2}$ y la forma final de la función de onda es la presentada en la ecuación (9). Además, dado que k solo toma los valores $n\pi/L$, se deduce que la energía de la partícula se limita a

$$E = \frac{(n\pi/L)^2 h^2}{8\pi^2 m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

exactamente como se halló en el nivel 1. Se observa que la cuantización de la energía (véase más adelante) proviene directamente de la imposición de "condiciones de contorno" o límite sobre la función de onda, condiciones que ψ debe cumplir para ser aceptable. En este ejemplo, las condiciones límite son que ψ debe ser igual a cero en cada pared de la caja. La derivación de la cuantización a partir de la imposición de condiciones límite sobre la función de onda es un resultado general para cualquier sistema.

Se ha establecido que las energías permitidas de una partícula de masa m en una caja unidimensional de longitud L son

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \qquad (10)^*$$

Una consecuencia notable de este resultado es que la energía de la partícula está **cuantizada**, lo que significa que está restringida a una serie de valores discretos, denominados **niveles de energía**. De acuerdo con la mecánica clásica, un objeto puede tener cualquier energía total: alta, baja o cualquier valor intermedio. Por ejemplo, una partícula en una caja podría rebotar de una pared a otra con cualquier velocidad y por lo tanto con cualquier energía cinética. Sin embargo, de acuerdo con la mecánica cuántica la energía está cuantizada: solo ciertas longitudes de onda caben dentro de la caja. La cuantización es semejante a verter agua dentro de un balde. El agua parece un fluido continuo que puede ser transferido en cualquier cantidad, sin importar cuán pequeña sea ésta. Sin embargo, no es posible transferir una cantidad de agua menor que una molécula de H_2O. La energía, a escala macroscópica, parece que puede transferirse en forma irrestricta; pero a escala subatómica solo pueden transferirse cantidades discretas a la partícula en una caja, y la partícula puede perder energía solo en cantidades discretas, correspondientes a las diferencias entre sus niveles de energía. Como se vio en la deducción de la ecuación (10), la existencia de la cuantización deriva de las **condiciones de contorno** de la función de onda, las restricciones que la función de onda debe satisfacer en diferentes puntos del espacio (tal como caber correctamente dentro de un recipiente).

Se puede utilizar la ecuación (10) para calcular la energía que separa dos niveles contiguos con los números cuánticos n y $n + 1$:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} \qquad (11)$$

Se observa que, a medida que L o m aumenta, la separación entre los niveles de energía contiguos disminuye (fig. 1.17). Ésta es la razón por la cual nadie advirtió que la energía está cuantizada hasta que se investigaron sistemas muy pequeños como el electrón en un átomo de hidrógeno: la separación entre los niveles de energía es tan pequeña para partículas ordinarias en recipientes de tamaño habitual que resulta completamente indetectable. De hecho, se puede ignorar la cuantización del movimiento de los átomos de un gas en un frasco convencional.

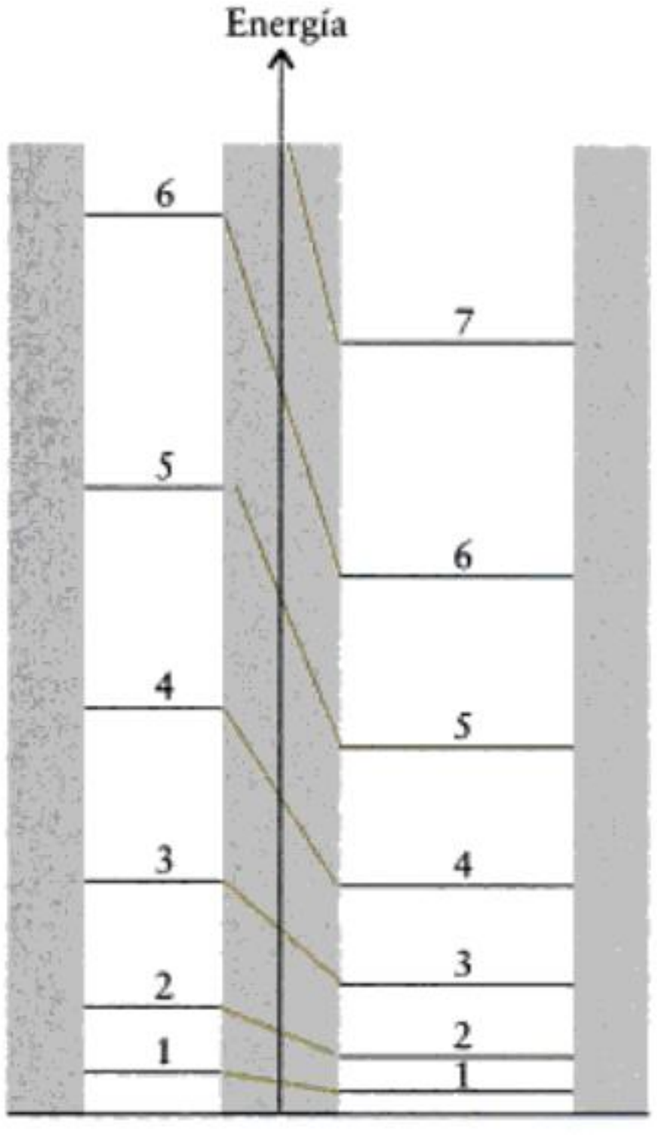


FIGURA 1.17 A medida que la longitud de la caja aumenta (compare las cajas de la izquierda y de la derecha), los niveles de energía caen y se aproximan unos a otros.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

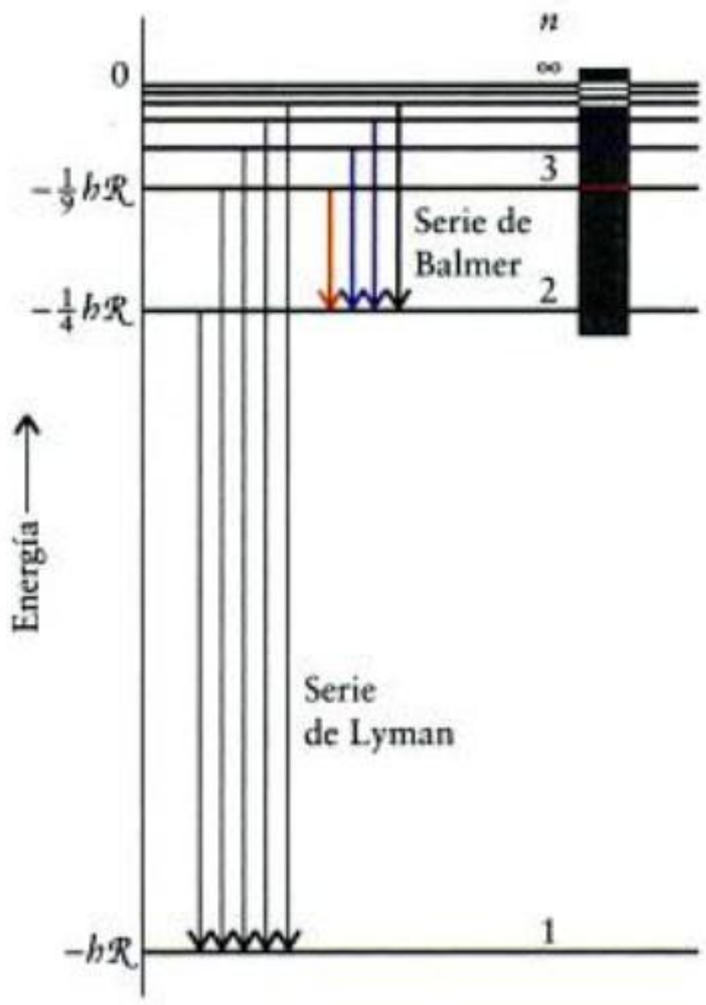


FIGURA 1.22 Niveles de energía permitidos para el átomo de hidrógeno calculados mediante la ecuación (14). Los niveles se identifican con el número cuántico n, que adopta valores de 1 (para el estado más bajo) a infinito (para el protón y el electrón completamente separados).

La primera persona que identificó un patrón en las líneas de la región visible del espectro fue Joseph Balmer, un maestro de escuela suizo. En 1885, advirtió que las frecuencias de todas las líneas que se conocían hasta el momento podrían ser generadas por la expresión

$$\nu \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \qquad n = 3, 4, \ldots \tag{13}$$

A medida que avanzaron las técnicas experimentales se descubrieron más líneas y el espectroscopista sueco Johann Rydberg advirtió que todas ellas podían predecirse a partir de la expresión

$$\nu = \mathcal{R}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_1 = 1, 2, \ldots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \ldots \tag{14}*$$

Aquí, $\mathcal{R}$ es una constante empírica (determinada en forma experimental) que actualmente se conoce como **constante de Rydberg**; su valor es $3{,}29 \times 10^{15}$ Hz. Esta fórmula empírica para las líneas, junto con la condición de frecuencia de Bohr, sugiere con fuerza que los niveles de energía son proporcionales a $\mathcal{R}/n^2$. La **serie de Balmer** es el conjunto de líneas con $n_1 = 2$ (y $n_2 = 3, 4, \ldots$). La **serie de Lyman**, un conjunto de líneas en la región ultravioleta del espectro, tiene $n_1 = 1$ (y $n_2 = 2, 3, \ldots$) (fig. 1.22).

Otra consecuencia de la cuantización es que un átomo puede *absorber* radiación solo de ciertas frecuencias. La energía del fotón incidente excita a los electrones desde un nivel cuántico a otro. Si se pasa luz a través de un vapor constituido por los átomos de un elemento, se observa su *espectro de absorción*, una serie de líneas oscuras sobre un espectro continuo (fig. 1.23). Las líneas de absorción poseen las mismas frecuencias que las de las líneas del espectro de emisión. Los espectros de absorción son utilizados por los astrónomos para identificar elementos en las capas más externas de las estrellas.

EJEMPLO 1.7 Identificación de una línea en el espectro del hidrógeno

Calcular la longitud de onda de la radiación emitida por un átomo de hidrógeno cuando un electrón realiza una transición entre los niveles con $n_2 = 3$ y $n_1 = 2$. Identifique en la figura 1.19b la línea espectral producida por esta transición.

ESTRATEGIA La frecuencia de una línea surgida de una transición está dada por la ecuación (14). Se convierte la frecuencia en longitud de onda empleando la ecuación (1). La longitud de onda debería coincidir con una de las líneas de la serie de Balmer en la figura 1.19b.

SOLUCIÓN Para la transición desde un nivel con $n_2 = 3$ hasta un nivel con $n_1 = 2$, partiendo de la ecuación 14 con $n_1 = 2$ y $n_2 = 3$,

$$\nu = \mathcal{R}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5}{36}\mathcal{R}$$

$$\lambda\nu = c,$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{(5/36)\mathcal{R}} = \frac{36c}{5\mathcal{R}}$$

Ahora sustituya los valores de c y $\mathcal{R}$:

$$\lambda = \frac{36 \times (2{,}998 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{5 \times (3{,}29 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1})} = \frac{36 \times 2{,}998 \times 10^8}{5 \times 3{,}29 \times 10^{15}}\ \text{m} = 6{,}57 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Esta longitud de onda, 657 nm, corresponde a la línea roja en la serie de líneas espectrales de Balmer. La luz de esta longitud de onda es absorbida cuando el electrón se promueve desde el nivel $n = 2$ hasta el nivel $n = 3$ y es emitida cuando el electrón cae nuevamente al nivel $n = 2$.

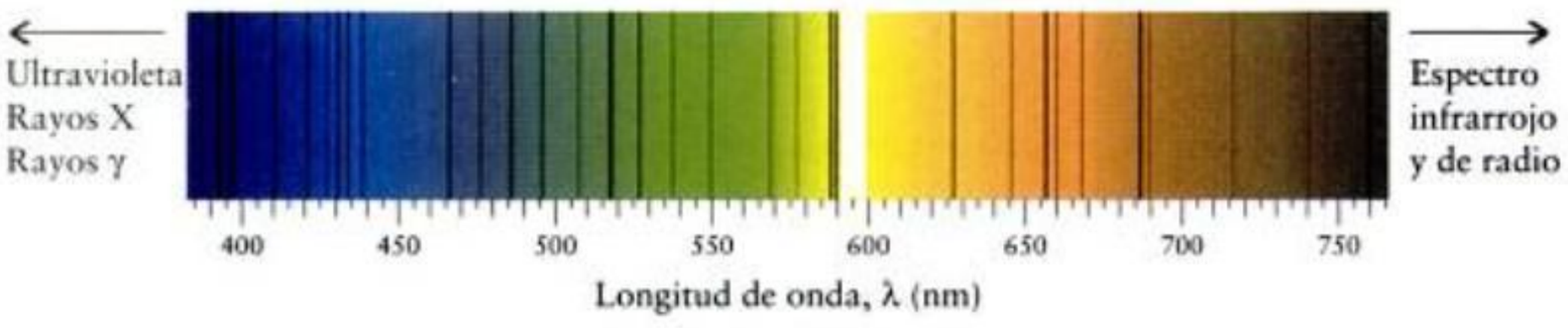


FIGURA 1.23 Cuando la luz blanca pasa a través de un vapor atómico, la radiación es absorbida en las frecuencias que corresponden a las energías de excitación de los átomos. Aquí se muestra una pequeña sección del espectro del sol, en la cual los átomos de sus capas más externas absorben la radiación proveniente de la incandescencia subyacente. Muchas de las líneas han sido atribuidas al hidrógeno, lo que demuestra que éste está presente en las capas externas más frías del sol.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Los nombres provienen del hecho de que las líneas espectroscópicas fueron clasificadas alguna vez como aguda, principal, difusa y fundamental (del inglés *s*harp, *p*rincipal, *d*iffuse y *f*undamental).

el nivel $n = 3$ ($l = 0$, 1 y 2) y así sucesivamente. Todos los orbitales con $l = 0$ se denominan **orbitales s**, aquellos con $l = 1$ se denominan **orbitales p**, aquellos con $l = 2$ reciben el nombre de **orbitales d** y los orbitales con $l = 3$ se conocen como **orbitales f**. A pesar de que valores mayores de l (correspondientes a los orbitales g, h,...) son posibles, los valores más bajos de l (0, 1, 2 y 3) son los únicos que los químicos necesitan en la práctica.

Así como el valor de n puede utilizarse para calcular la energía de un electrón, el valor de l pude ser empleado para calcular otra propiedad física. Como sugiere su nombre, l indica el **momento angular orbital** del electrón, una medida de la velocidad a la cual el electrón circula alrededor del núcleo:

$$\text{Momento angular orbital} = \{l(l+1)\}^{1/2}\hbar \qquad (18)^*$$

Un electrón s, para el cual $l = 0$, tiene momento angular orbital nulo. Esto significa que no debería imaginarse al electrón circulando alrededor del núcleo sino simplemente distribuido a su alrededor. Un electrón en un orbital p tiene un momento angular orbital no nulo (de magnitud $2^{1/2}\,\hbar$); de esta manera, se lo puede imaginar circulando alrededor del núcleo. Un electrón en un orbital d tiene un momento angular orbital mayor ($6^{1/2}\,\hbar$), un electrón en un orbital f tiene un momento angular aún mayor ($12^{1/2}\,\hbar$) y así sucesivamente.

Una característica importante del átomo de hidrógeno es que todos los orbitales de un determinado nivel poseen la misma energía, independientemente del valor de su momento angular orbital (se observa en la ecuación (16) que l no aparece en la expresión para la energía). Se dice que los orbitales de un nivel en un átomo de hidrógeno son **degenerados**, lo que significa que todos ellos poseen la misma energía. Esta degeneración es cierta solo para el átomo de hidrógeno y para los iones con un único electrón (tales como He^+ y U^{91+}).

El tercer número cuántico necesario para especificar un orbital es m_l, el **número cuántico magnético**, que distingue a los orbitales individuales dentro de un subnivel. Este número cuántico puede adoptar los valores

$$m_l = l, l-1, \ldots, -l$$

Existen $2l + 1$ valores diferentes de m_l para un valor de l dado y por consiguiente $2l + 1$ orbitales en un subnivel del número cuántico l. Por ejemplo, cuando $l = 1$, $m_l = +1, 0, -1$ (nótese que los valores positivos de m_l *llevan siempre un signo* +); de esta manera, existen tres orbitales p en un nivel dado. También se puede decir que un subnivel con $l = 1$ está compuesto por tres orbitales.

El número cuántico magnético indica la *orientación* del movimiento orbital del electrón. Específicamente, denota que el momento angular orbital alrededor de un eje arbitrario es igual a $m_l\,\hbar$; el resto del movimiento orbital (para completar la cantidad total de $\{l(l+1)\}^{1/2}\,\hbar$) se lleva a cabo alrededor de otros ejes. Por ejemplo, si $m_l = +1$, el momento angular orbital del electrón alrededor del eje arbitrario es $+\,\hbar$, mientras que si $m_l = -1$,

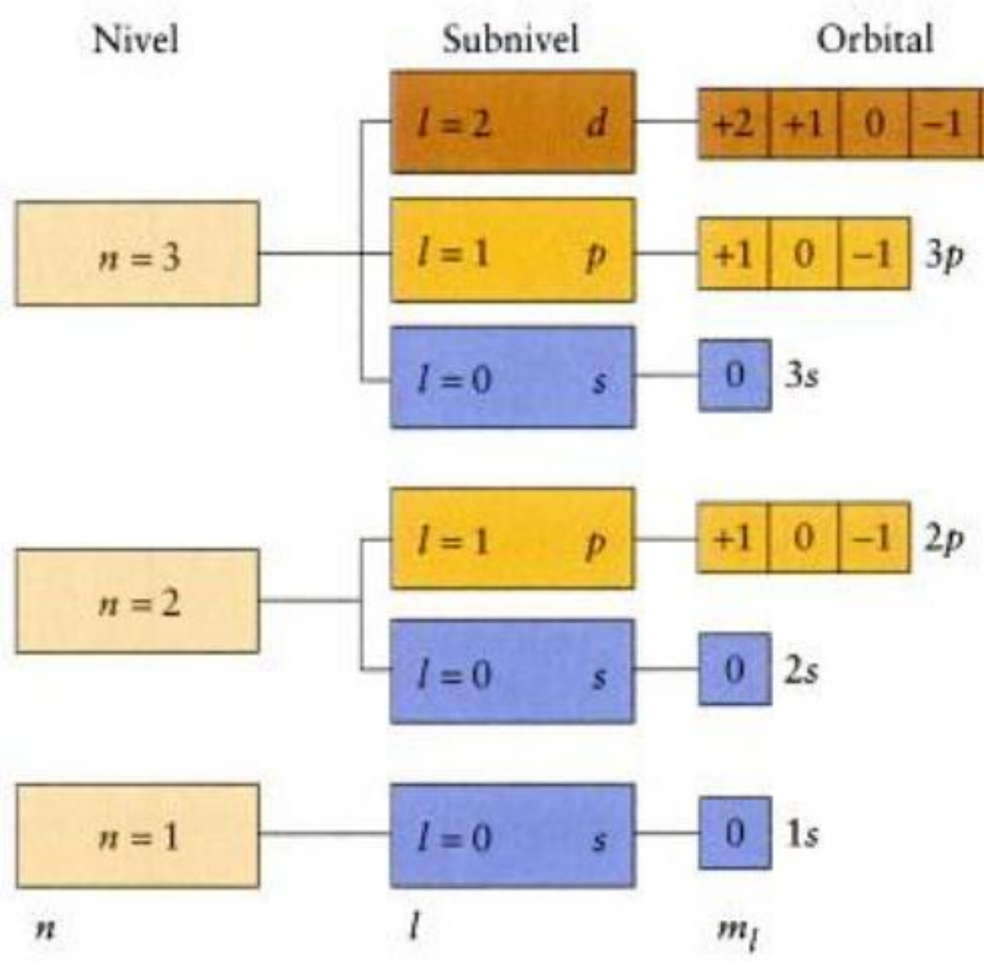


FIGURA 1.25 Resumen de la disposición de niveles, subniveles y orbitales en un átomo y sus números cuánticos correspondientes. Nótese que el número cuántico m_l es una identificación alternativa para los orbitales individuales: en química, es más común utilizar x, y y z en su lugar, como se muestra en las figuras 1.31 a 1.33.

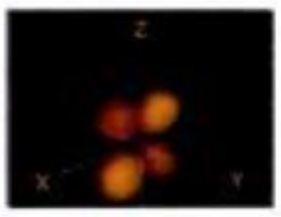
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Enlace multimedia **Animación:** Figure 1.32 *d*-Orbitals



¿Qué orbitales *d* tienen una densidad electrónica significativa en el plano *xy*?

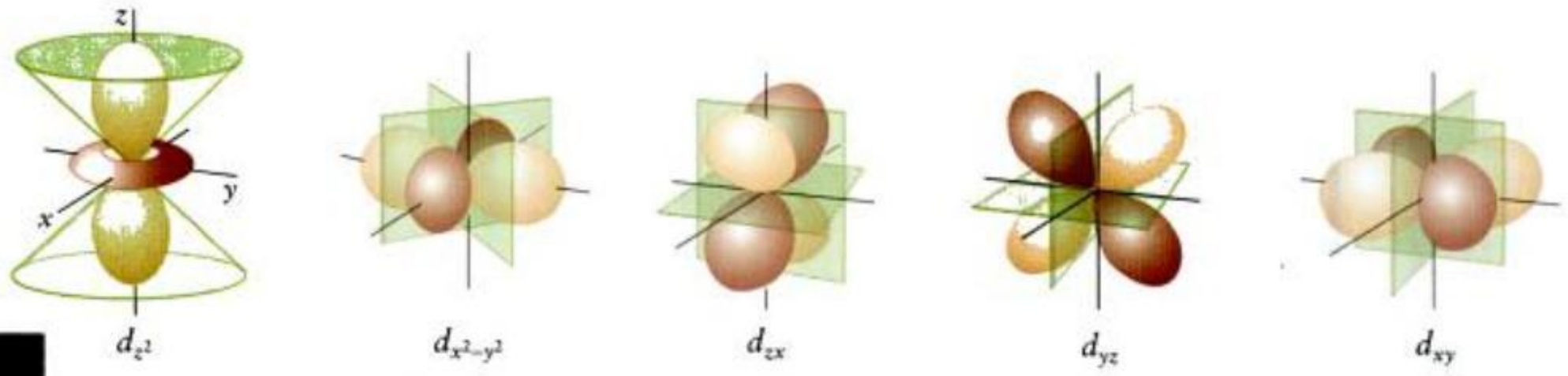


FIGURA 1.32 La superficie límite de un orbital *d* es más compleja que la de un orbital *s* o *p*. De hecho, existen cinco orbitales *d* de una energía dada; cuatro de ellos poseen cuatro lóbulos y uno es levemente diferente. En cada caso, un electrón que ocupa un orbital *d* no puede encontrarse en el núcleo. Se empleará el color naranja para identificar a los orbitales *d*: naranja oscuro para los lóbulos positivos y naranja claro para los lóbulos negativos.

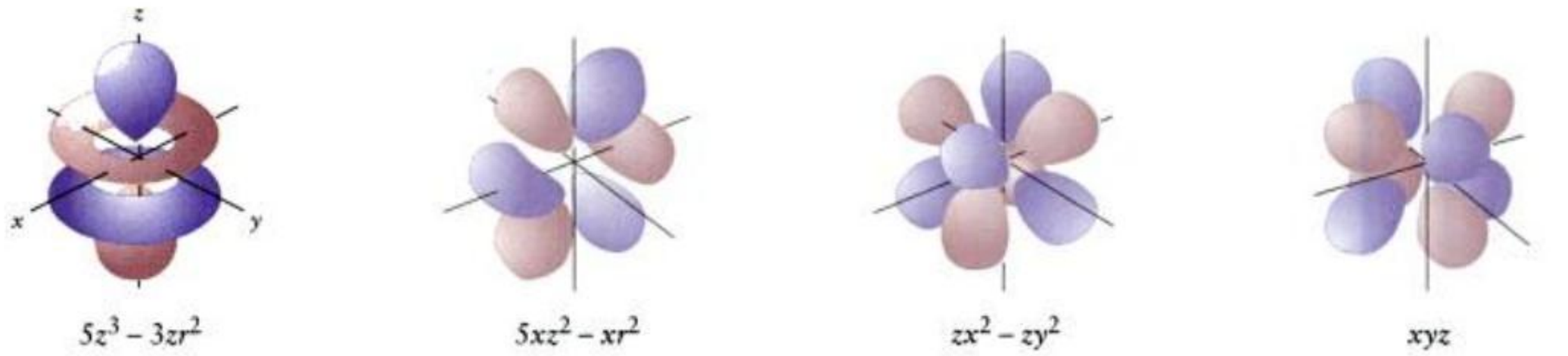


FIGURA 1.33 Los siete orbitales *f* de un nivel (con $n = 3$) poseen una apariencia muy compleja. Su forma detallada no se empleará nuevamente en este libro. Sin embargo, su existencia es importante para comprender la tabla periódica, la presencia de los lantánidos y los actínidos y las propiedades de los elementos más pesados del bloque *d*. Un color más oscuro denota un lóbulo positivo, un color más claro indica un lóbulo negativo.

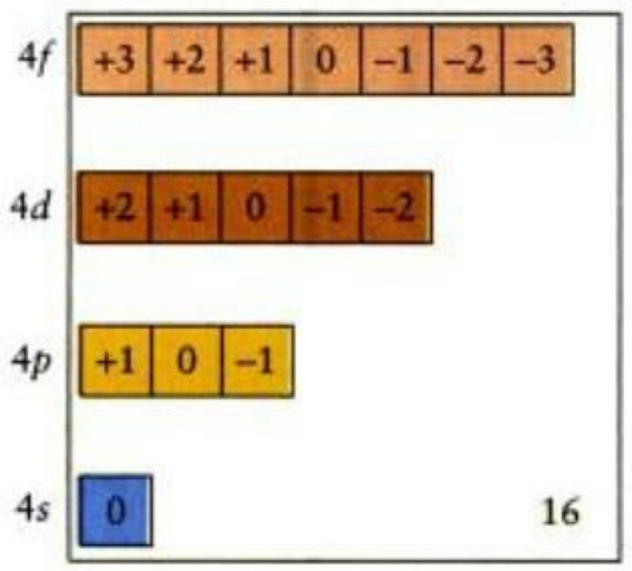


FIGURA 1.34 Existen 16 orbitales en el nivel con $n = 4$, cada uno de los cuales puede contener dos electrones (véase sección 1.12), para un total de 32 electrones.

1.9 Espín electrónico

El cálculo de las energías de los orbitales del hidrógeno realizado por Schrödinger fue un hito en el desarrollo de la teoría atómica moderna. Sin embargo, las líneas espectrales observadas no presentaban exactamente las frecuencias que él había predicho. En 1925, dos físicos holando-estadounidenses, Samuel Goudsmit y George Uhlenbeck, propusieron una explicación para las muy pequeñas desviaciones que habían sido observadas. Sugirieron que un electrón se comporta en algunos aspectos como una esfera giratoria, semejante a un planeta rotando en torno a su eje. Esta propiedad recibe el nombre de **espín**.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

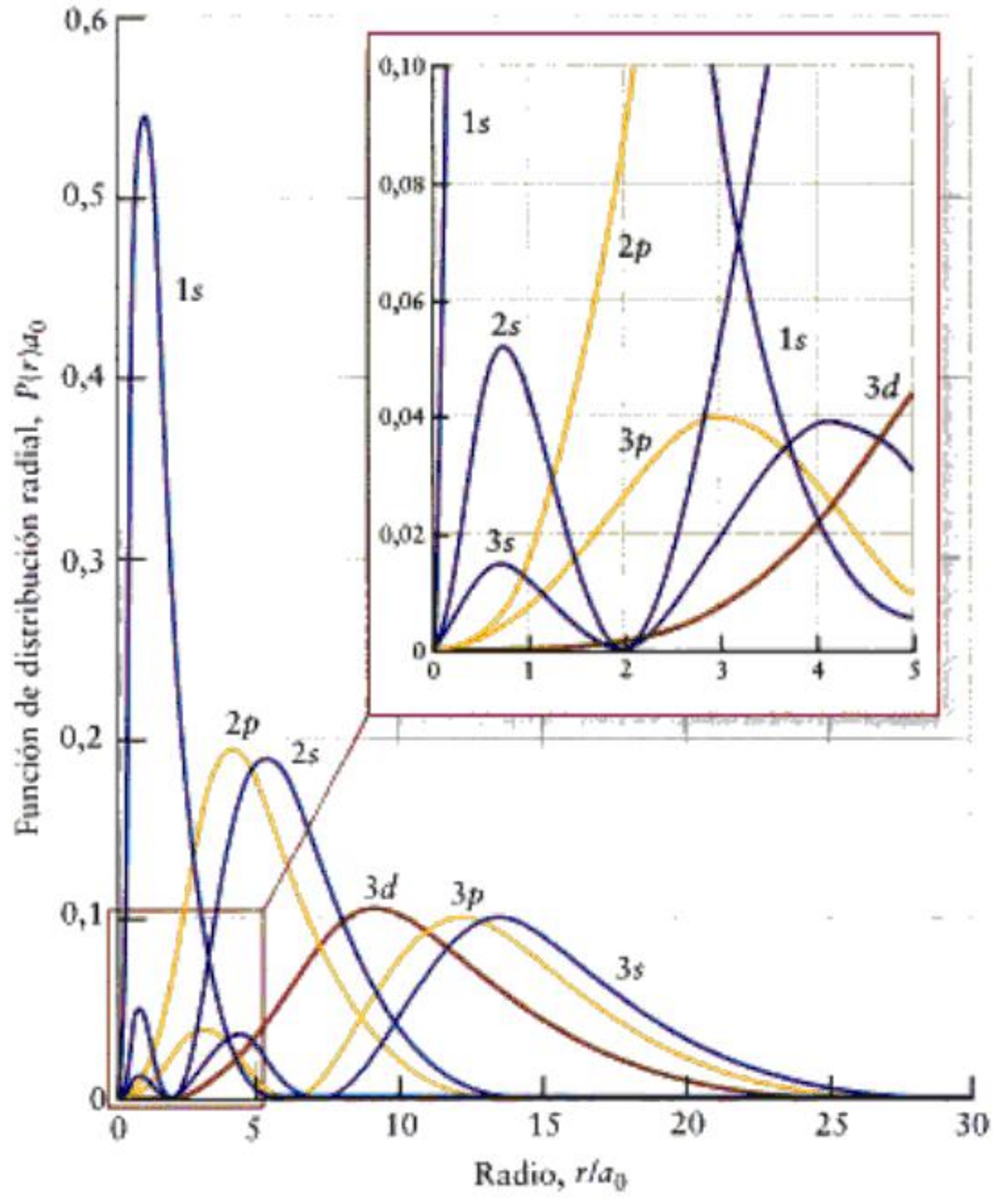


FIGURA 1.37
Funciones de distribución radial para los orbitales *s*, *p* y *d* en los primeros tres niveles de un átomo de hidrógeno. Nótese que los máximos de probabilidad para los orbitales del mismo nivel están cercanos unos de otros; sin embargo, un electrón en un orbital *ns* tiene mayor probabilidad de encontrarse cerca del núcleo que un electrón en un orbital *np* o en un orbital *nd*.

va menor que un electrón *s*. En otras palabras, un electrón *s* está más fuertemente unido que un electrón *p* y posee una energía levemente menor (más negativa) que éste. Un electrón *d* está unido menos firmemente que un electrón *p* del mismo nivel debido a que su momento angular orbital es mayor y, por consiguiente, es menos capaz de aproximarse cerca del núcleo. Es decir, los electrones *d* son más energéticos que los electrones *p* del mismo nivel, los que a su vez son más energéticos que los electrones *s* de dicho nivel.

Los efectos de la penetración y del apantallamiento pueden ser enormes. Un electrón 4*s* tiene generalmente mucho menos energía que un electrón 4*p* o 4*d*; puede tener aun menos energía que un electrón 3*d* del mismo átomo (véase fig. 1.36). El ordenamiento preciso de los orbitales depende del número de electrones en el átomo, como se verá en la sección siguiente.

En un átomo multielectrónico, debido a los efectos de la penetración y el apantallamiento, el orden de las energías de los orbitales en un nivel dado es normalmente $s < p < d < f$.

1.12 El principio de construcción

La estructura electrónica de un átomo determina sus propiedades químicas; entonces es necesario ser capaz de describirla. Para hacerlo, se escribe la **configuración electrónica** del átomo: una lista de todos sus orbitales ocupados, con el número de electrones que contiene cada uno. En el estado fundamental de un átomo multielectrónico, los electrones ocupan los orbitales atómicos de forma tal que la energía total del átomo es mínima. A simple vista, se podría esperar que un átomo presente su menor energía cuando todos sus electrones se encuentran en el orbital de menor energía (el orbital 1s), pero con la excepción del hidrógeno y del helio, los cuales no poseen más de dos electrones, esto nunca puede ocurrir. En 1925, el científico austríaco Wolfgang Pauli descubrió una regla general y fundamental acerca de los electrones y de los orbitales, que se conoce como **principio de exclusión de Pauli**:

- No más de dos electrones pueden ocupar un orbital dado. Cuando dos electrones ocupan un orbital, sus espines deben estar apareados.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

HERRAMIENTA 1.1 CÓMO PREDECIR LA CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL ESTADO FUNDAMENTAL DE UN ÁTOMO

Fundamentos

Los electrones ocupan los orbitales de forma tal de minimizar la energía total de un átomo, maximizando las atracciones y minimizando las repulsiones de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

Procedimiento

Se utilizan las siguientes reglas del principio de construcción para asignar la configuración del estado fundamental a un elemento con número atómico Z:

1. Agregue Z electrones, uno después de otro, a los orbitales en el orden que se muestra en las figuras 1.36 y 1.39, pero sin ubicar más de dos electrones en cada orbital (principio de exclusión de Pauli).
2. Si existe más de un orbital disponible en un subnivel, agregue los electrones a orbitales diferentes del subnivel antes de ocupar doblemente cualquiera de ellos (regla de Hund).
3. Escriba las letras que identifican los orbitales en orden de energía creciente, con un superíndice que indica el número de electrones presentes en dicho orbital. La configuración de un nivel completo se representa por el símbolo del gas noble que posee dicha configuración, como en el caso del [He] para $1s^2$.
4. Cuando esquematice la configuración electrónica, presente los electrones de orbitales diferentes del mismo subnivel con espines paralelos; los electrones que comparten un orbital poseen espines apareados.

Este procedimiento proporciona la configuración electrónica del estado fundamental de un átomo. Cualquier otra disposición corresponde a un estado excitado del átomo. Nótese que puede utilizarse la estructura de la tabla periódica para predecir las configuraciones electrónicas de la mayoría de los elementos una vez que se determinan los orbitales ocupados en cada bloque de la tabla periódica (véase fig. 1.39).

Un método abreviado de utilidad para los átomos de los elementos con elevado número de electrones consiste en escribir la configuración electrónica a partir del número de grupo, lo que proporciona el número de electrones de valencia en el estado fundamental del átomo, y el número de periodo, que otorga el valor del número cuántico principal del nivel de valencia. El centro consiste en la configuración electrónica del gas noble precedente junto con los subniveles *d* y *f* completos.

El ejemplo 1.9 muestra cómo se aplican estar reglas (específicamente el método abreviado).

EJEMPLO 1.9 Ejercicio de muestra: predicción de la configuración del estado fundamental de un átomo pesado

Predecir la configuración electrónica del estado fundamental de (a) un átomo de vanadio y (b) un átomo de plomo.

SOLUCIÓN (a) El vanadio se ubica en el Periodo 4 y de esta manera posee un centro de argón. Seguidamente se completan los orbitales 4*s* y luego los últimos tres electrones llenan dos orbitales 3*d* separados. La configuración electrónica es $[Ar]3d^3 4s^2$. (b) El plomo pertenece al Grupo 14/IV y al Periodo 6. Por consiguiente, posee cuatro electrones en su nivel de valencia, dos en un orbital 6*s* y dos electrones en orbitales 6*p* diferentes. El átomo presenta los subniveles 5*d* y 4*f* completos y el gas noble precedente es el xenón. La configuración electrónica del plomo es por lo tanto $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.

AUTOEVALUACIÓN 1.13A Escriba la configuración del estado fundamental de un átomo de bismuto.

[*Respuesta:* $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$]

AUTOEVALUACIÓN 1.13B Escriba la configuración del estado fundamental de un átomo de arsénico.

- ***La configuración electrónica del estado fundamental de un átomo se explica mediante el uso del principio de construcción junto con la figura 1.36, el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.***

1.13 La estructura electrónica y la tabla periódica

La tabla periódica (sección B) fue formulada mucho antes de que se conocieran las estructuras de los átomos, por medio del análisis de las tendencias en los datos experimentales (recuadro 1.2). Sin embargo, para comprender la organización de la tabla periódica, se deben considerar las configuraciones electrónicas de los elementos. La tabla está dividida en los bloques *s*, *p*, *d* y *f*, denominados según el último subnivel ocupado de acuerdo con el principio de construcción (como se muestra en la figura 1.36). Dos elementos constituyen excepciones. Estrictamente, el helio pertenece al bloque *s* pero se ubica dentro del bloque *p*. Se trata de un gas con propiedades coincidentes con las de los gases nobles del Grupo 18/VIII,

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

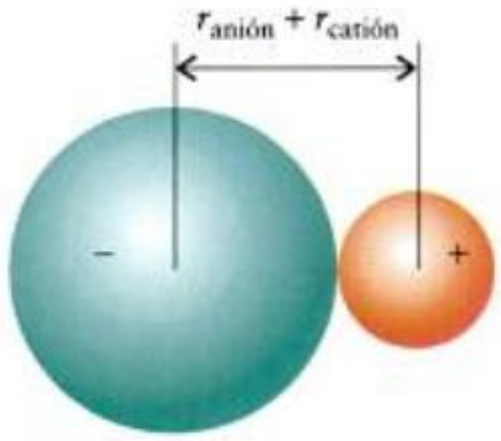
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

de la carga nuclear en forma adecuada; por lo tanto, la carga nuclear efectiva aumenta a lo ancho del periodo. La carga nuclear efectiva creciente atrae a los electrones y como resultado de ello el átomo es más compacto.

Los radios atómicos decrecen generalmente de izquierda a derecha a lo ancho de un periodo a medida que aumenta el número atómico efectivo y se incrementan hacia abajo en un grupo a medida que se ocupan los niveles sucesivos.

1.15 Radio iónico



12 Radio iónico

El **radio iónico** de un elemento es la parte que le corresponde de la distancia entre los núcleos de iones vecinos en un sólido iónico (**12**). La distancia entre los centros de un catión y un anión vecinos es la suma de los dos radios iónicos. En la práctica, se considera que el radio del ión óxido es 140, pm y se calculan los radios de los otros iones sobre la base de ese valor. Por ejemplo, puesto que la distancia entre los centros de los iones vecinos Mg^{2+} y O^{2-} en el óxido de magnesio es 212 pm, el radio del ión Mg^{2+} se indica como 212 pm – 140 pm = 72 pm.

La figura 1.43 ilustra las tendencias en los radios iónicos y la figura 1.44 muestra los tamaños relativos de algunos iones y de los átomos de los cuales derivan. Todos los cationes son más pequeños que sus correspondientes átomos neutros debido a que el átomo pierde uno o más electrones para formar el catión y expone su centro, que generalmente es mucho menor que el átomo neutro. Por ejemplo, el radio atómico del Li, con la configuración $1s^2 2s^1$, es 157 pm, pero el radio iónico del Li^+, el centro desnudo $1s^2$ del átomo neutro, similar al del helio, es solo 58 pm. Esta diferencia de tamaño es comparable con la que existe entre una cereza y su carozo. Al igual que los radios atómicos, los radios iónicos se incrementan hacia abajo en cada grupo debido a que los electrones ocupan niveles con mayor número cuántico principal.

La figura 1.44 muestra que los aniones son de mayor tamaño que los átomos de los cuales derivan. La razón de ello puede explicarse por el número aumentado de electrones en el nivel de valencia del anión y por los efectos repulsivos ejercidos por los electrones entre sí. La variación en los radios de los aniones muestra la misma tendencia diagonal que

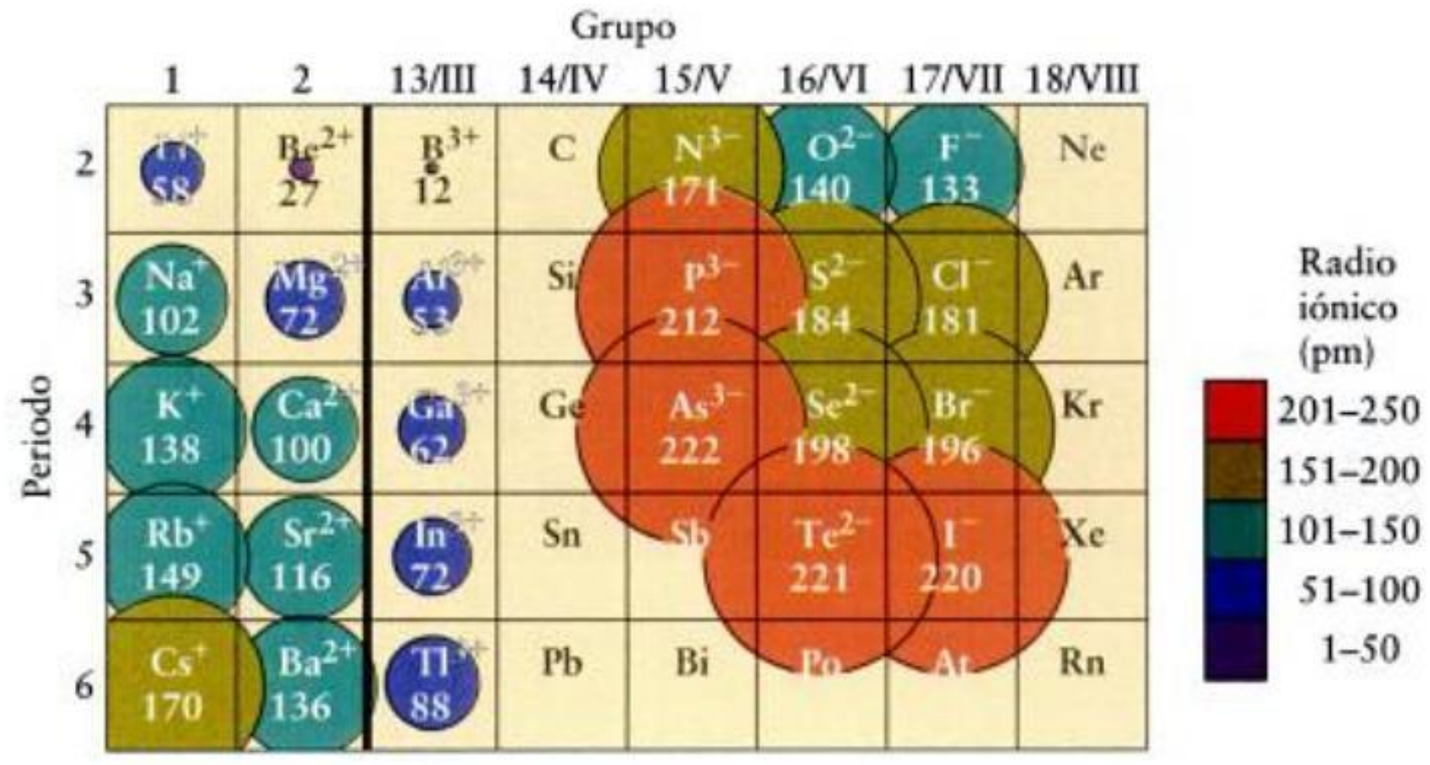


FIGURA 1.43 Radios iónicos (en picometros) de los iones correspondientes a los elementos de los grupos principales. Nótese que los cationes son generalmente más pequeños que los aniones; en algunos casos, mucho más pequeños.

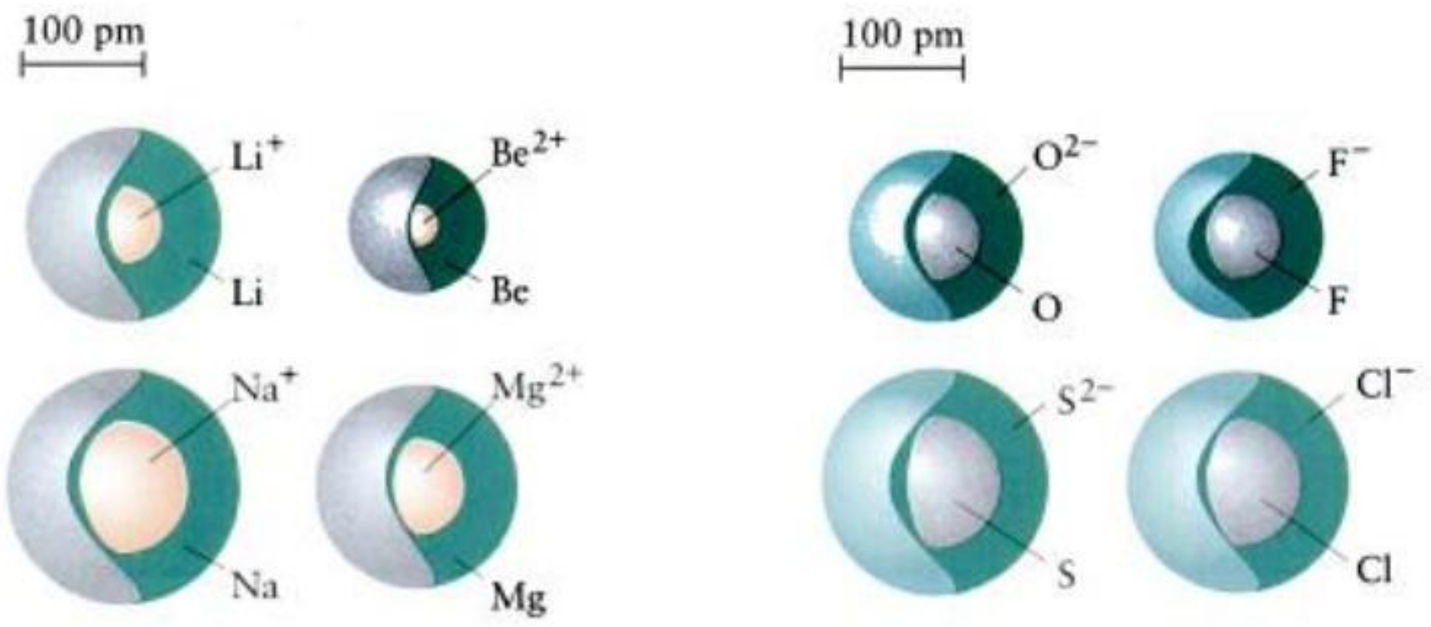


FIGURA 1.44 Tamaños relativos de algunos cationes y aniones respecto de sus átomos neutros. Nótese que los cationes (en rosado) son más pequeños que sus átomos neutros (en gris), mientras que los aniones (en verde) son mayores que éstos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

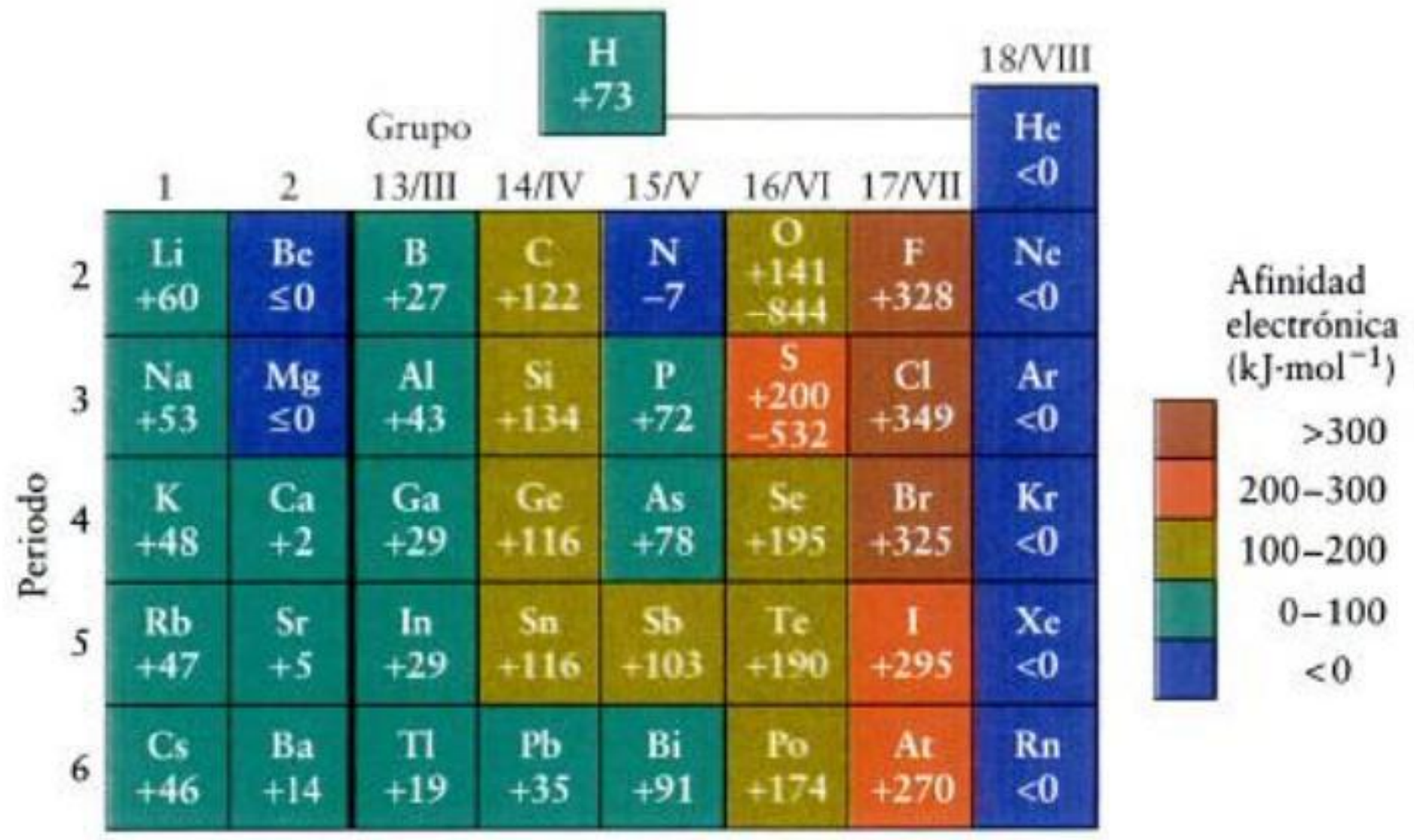


FIGURA 1.49 Variación de la afinidad electrónica de los elementos de los grupos principales en kilojoules por mol. Cuando se indican dos valores, el primero se refiere a la formación de un anión con una sola carga y el segundo es la energía adicional necesaria para producir un anión doblemente cargado. Los signos negativos de los segundos valores indican que se requiere energía para agregar un electrón a un anión con una carga simple. La variación es menos sistemática que para la energía de ionización, pero existe una tendencia a encontrar valores altos cerca del flúor (pero no para los gases nobles).

nidad electrónica del flúor es fuertemente negativa, lo que significa que debe gastarse mucha energía para formar F^{2-} a partir de F^-. Por consiguiente, los compuestos iónicos de los halógenos están formados por iones con una sola carga, como el F^-, y nunca por iones doblemente cargados como el F^{2-}.

Un átomo del Grupo 16/VI, tal como O o S, posee dos vacantes en sus orbitales *p* del nivel de valencia y puede acomodar dos electrones adicionales. La primera afinidad electrónica es positiva porque se libera energía cuando un electrón se une al O o S. Sin embargo, la unión del segundo electrón *requiere* energía debido a la repulsión dada por la carga negativa que está presente en O^- o S^-. A diferencia del nivel de valencia de un halógeno, el del aquellos aniones tiene espacio para acomodar al electrón adicional. Por consiguiente, debe esperarse un menor requerimiento de energía para formar O^{2-} a partir de O^- que para obtener F^{2-} a partir de F^-, donde no existe tal vacante (compare los diagramas 8 y 9). De hecho, se liberan 141 $kJ \cdot mol^{-1}$ cuando el primer electrón se agrega al átomo neutro para formar O^-, pero deben suministrarse 844 $kJ \cdot mol^{-1}$ para agregar un segundo electrón y formar así el O^{2-}; por lo tanto, la energía total necesaria para obtener O^{2-} a partir de O es 703 $kJ \cdot mol^{-1}$. Como se verá en el capítulo 2, esta energía puede alcanzarse en las reacciones químicas y los iones O^{2-} son característicos de los óxidos metálicos. Sin embargo, los aniones doblemente cargados no son estables a excepción de que estén rodeados por cationes o moléculas de solvente.

EJEMPLO 1.11 Ejercicio de muestra: predicción de las tendencias en la afinidad electrónica

La afinidad electrónica del carbono es mayor que la del nitrógeno; ciertamente, esta última es negativa. Sugiera una razón para tal observación.

SOLUCIÓN Se espera mayor liberación de energía cuando un electrón ingresa en el átomo de N, dado que un átomo de N es más pequeño que un átomo de C y su núcleo está más cargado: las cargas nucleares efectivas para los electrones más externos *de los átomos neutros* son 3,8 para N y 3,1 para C (fig. 1.50). Sin embargo, se observa lo contrario, y por lo tanto deben considerarse también las cargas nucleares efectivas experimentadas por los electrones de valencia en los aniones. Cuando se forma C^- a partir de C, el electrón adicional ocupa un orbital 2*p* vacío (véase 6). El electrón incidente está bien separado de los otros electrones *p* y por lo tanto experimenta *muy aproximadamente* la misma carga nuclear efectiva. Cuando N^- se forma a partir de N, el electrón adicional debe ocupar un orbital 2*p* que ya se encuentra hemicompleto (véase 7). La carga nuclear efectiva de este ión es por consiguiente mucho menor que la del átomo neutro; por lo tanto, se requiere realmente energía cuando se forma N^- y la afinidad electrónica del nitrógeno es menor que la del carbono.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

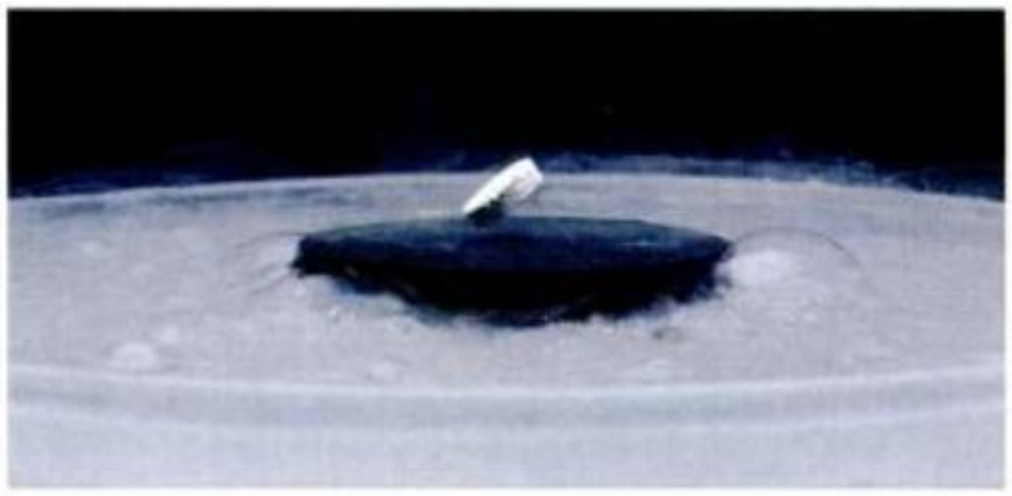


FIGURA 1.59 Muestra de un superconductor de alta temperatura producido por primera vez en 1987, enfriado con nitrógeno líquido. Aquí, un pequeño imán se mantiene suspendido por efecto del superconductor. Si el sistema se girara hacia abajo, el imán colgaría a la misma distancia debajo del superconductor.

palmente en el número de electrones *d* y estos electrones se encuentran en los niveles internos, sus propiedades son muy similares.

Cuando un átomo de metal *d* pierde electrones para formar un catión, pierde inicialmente sus electrones *s* más externos. Sin embargo, la mayoría de los metales de transición forma iones con diferentes estados de oxidación, dado que los electrones *d* poseen energías similares y puede perderse un número variable cuando se forman los compuestos. El hierro, por ejemplo, forma Fe^{2+} y Fe^{3+}; el cobre forma Cu^{+} y Cu^{2+}. A pesar de que el cobre es semejante al potasio en cuanto a que posee un solo electrón *s* más externo, el potasio solo forma K^{+}. La razón de esta diferencia puede comprenderse al comparar sus segundas energías de ionización, las cuales son 1 958 $kJ \cdot mol^{-1}$ para el cobre y 3 051 $kJ \cdot mol^{-1}$ para el potasio. Para formar Cu^{2+} se extrae un electrón del subnivel *d* del $[Ar]3d^{10}$; pero para formar K^{+} el electrón debería arrancarse del centro del potasio, similar al argón.

La valencia variable se expone con más profundidad en la sección 2.4.

La disponibilidad de orbitales *d* y la similitud de los radios atómicos de los metales del bloque *d* tienen un impacto significativo sobre muchas áreas de nuestra vida. La disponibilidad de orbitales *d* es responsable en gran medida de la acción catalítica de los metales de transición y de sus compuestos (los catalizadores son sustancias que aceleran las reacciones químicas pero que no se consumen ellas mismas) a lo largo y a lo ancho de la industria química. De esta manera, el hierro se utiliza en la fabricación de amoníaco, el níquel en la conversión de aceites vegetales en materia grasa, el platino en la obtención del ácido nítrico, el óxido de vanadio(V) en la fabricación de ácido sulfúrico y los compuestos de titanio en la manufactura del polietileno. La capacidad de formar iones con diferentes cargas es importante para facilitar los cambios muy sutiles que ocurren en los organismos. Por ejemplo, el hierro está presente como hierro(II) en la hemoglobina, la proteína transportadora de oxígeno de la sangre de los mamíferos; el cobre se encuentra en las proteínas responsables del transporte de electrones y el manganeso se halla en las proteínas responsables de la fotosíntesis. La similitud de sus radios atómicos es en gran medida responsable de la capacidad de los metales de transición de formar las mezclas conocidas como *aleaciones*, especialmente la gran variedad de aceros que hacen posible la construcción y la ingeniería modernas.

Las dificultades en la separación y el aislamiento de los lantánidos demoraron su uso extendido en tecnología. Sin embargo, hoy en día se estudian intensamente debido a que los materiales superconductores contienen frecuentemente lantánidos (fig. 1.59). Todos los actínidos son radiactivos. Ninguno de los elementos luego del plutonio existe naturalmente sobre la Tierra en cantidades significativas. Puesto que pueden fabricarse solo en reactores nucleares o en aceleradores de partículas, se encuentran disponibles solo en pequeñas cantidades.

Todos los elementos del bloque d son metales que poseen propiedades entre las de los metales de los bloques* s *y* p. *Muchos elementos del bloque d forman cationes en más de un estado de oxidación.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

- ❑ 1 Calcular la longitud de onda o la frecuencia de la luz a partir de la relación $\lambda\nu = c$ (sección 1.1).
- ❑ 2 Utilizar la ley de Wien para estimar una temperatura (ejemplo 1.1).
- ❑ 3 Utilizar la relación $E = h\nu$ para calcular la energía, la frecuencia o el número de fotones emitidos por una fuente de luz (ejemplo 1.2).
- ❑ 4 Estimar la longitud de onda de una partícula (ejemplo 1.3).
- ❑ 5 Estimar la incertidumbre en la localización o en la velocidad de una partícula (ejemplo 1.4).
- ❑ 6 Calcular las energías y describir las funciones de onda de una partícula en una caja (ejemplos 1.5 y 1.6).
- ❑ 7 Explicar el origen de las líneas en el espectro de un elemento y correlacionarlas con transiciones de energía específicas (ejemplo 1.7).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

1.70 Para cada uno de los siguientes átomos en estado fundamental, prediga el tipo de orbital (1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, etc.) desde el cual será removido un electrón para formar el ión +1: (a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.

1.71 Prediga el número de electrones de valencia presentes en cada uno de los siguientes átomos (incluya los electrones *d* más externos): (a) N; (b) Ag; (c) Nb; (d) W.

1.72 Prediga el número de electrones de valencia presentes en cada uno de los siguientes átomos (incluya los electrones *d* más externos): (a) Bi; (b) Ba; (c) Mn; (d) Zn.

1.73 ¿Cuántos electrones *no apareados* están previstos en la configuración del estado fundamental de cada uno de los siguientes átomos: (a) Bi; (b) Si; (c) Ta; (d) Ni?

1.74 ¿Cuántos electrones *no apareados* están previstos en la configuración del estado fundamental de cada uno de los siguientes átomos: (a) Pb; (b) Ir; (c) Y; (d) Cd?

1.75 Indique la notación para la configuración de nivel de valencia (incluyendo los electrones *d* más externos) de (a) los metales alcalinos; (b) los elementos del Grupo 13/III; (c) los metales de transición del Grupo 5; (d) los "metales de acuñación" (Cu, Ag, Au).

1.76 Indique la notación para la configuración de nivel de valencia (incluyendo los electrones *d* más externos) de (a) los halógenos; (b) los calcógenos (los elementos del Grupo 16/VI); (c) los metales de transición del Grupo 5; (d) los elementos del Grupo 14/IV.

La periodicidad de las propiedades atómicas

1.77 Sobre la base de su conocimiento de la periodicidad, ubique cada uno de los siguientes grupos de elementos en orden de energía de ionización *decreciente*. Explique su elección. (a) Selenio, oxígeno, telurio; (b) oro, tantalio, osmio; (c) plomo, bario, cesio.

1.78 (a) Generalmente, las primeras energías de ionización para *un periodo* de elementos aumentan hacia los números atómicos mayores. ¿Por qué? (b) Examine los datos para los elementos del bloque *p* dados en la figura 1.45. Registre cualquier excepción a la regla dada en (a) ¿Cómo se explican estas excepciones?

1.79 Busque en el apéndice 2D los valores de los radios atómicos para la primera fila de metales de transición. Explique las tendencias que se observan de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

1.80 Explique el hecho de que la energía de ionización del potasio es menor que la del sodio a pesar de que este último tiene una carga nuclear efectiva menor.

1.81 Identifique cuáles de los siguientes elementos presentan efecto de par inerte y escriba las fórmulas de los iones que forman: (a) Sb; (b) As; (c) T1; (d) Ba.

1.82 Ordene los elementos en cada uno de los siguientes grupos en orden de radio atómico *decreciente*: (a) azufre, cloro, silicio; (b) cobalto, titanio, cromo; (c) cinc, mercurio, cadmio; (d) antimonio, bismuto, fósforo.

1.83 Ubique los siguientes iones en orden creciente de radio iónico: S^{2-}, Cl^-, P^{3-}.

1.84 ¿Cuál de los iones de cada uno de los siguientes pares posee el *mayor* radio: (a) Ca^{2+}, Ba^{2+}; (b) As^{3-}, Se^{2-}, (c) Sn^{2+}, Sn^{4+}?

1.85 ¿Cuál de los elementos de cada uno de los siguientes pares tiene mayor afinidad electrónica: (a) oxígeno o flúor; (b) nitrógeno o carbono; (c) cloro o bromo; (d) litio o sodio?

1.86 ¿Cuál de los elementos de cada uno de los siguientes pares tiene mayor afinidad electrónica: (a) aluminio o indio; (b) bismuto o antimonio; (c) silicio o plomo?

1.87 (a) ¿Qué es una relación diagonal? (b) ¿Cómo surge? (c) Dé dos ejemplos para ilustrar el concepto.

1.88 Utilice el apéndice 2D para hallar los valores de los radios atómicos del germanio y del antimonio así como los radios iónicos de Ge^{2+} y Sb^{3+}. ¿Qué sugieren estos valores acerca de las propiedades químicas de los dos iones?

1.89 ¿Cuáles de los siguientes pares de elementos exhiben una relación diagonal: (a) N y S; (b) Li y Mg; c) Ca y Al; (d) F y S?

1.90 ¿Cuáles de los siguientes pares de elementos *no* exhiben una relación diagonal: a) Ga y Si; b) Be y Al; c) As y Sn; d) Na y Ca?

Impacto sobre los materiales

1.91 ¿Por qué son más reactivos los metales del bloque *s* que los metales del bloque *p*?

1.92 ¿Cuáles de los siguientes elementos son metales de transición: a) radio; b) radón; c) hafnio; d) niobio?

1.93 Identifique los siguientes elementos como metales, no metales o metaloides: a) plomo; b) azufre; c) cinc; d) silicio; e) antimonio; f) cadmio.

1.94 Identifique los siguientes elementos como metales, no metales o metaloides: a) aluminio; b) carbono; c) germanio; d) arsénico; e) selenio; f) telurio.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

1.95 La espectroscopia infrarroja es una herramienta importante para estudiar las vibraciones de las moléculas. Así como un átomo puede absorber un fotón de energía adecuada para mover un electrón desde un estado electrónico a otro, una molécula puede absorber un fotón de radiación electromagnética en la región del infrarrojo para moverse desde un nivel de energía *vibracional* a otro. En la espectroscopia infrarroja, es común expresar la energía en términos de ν/c, cuyas unidades son cm^{-1} (léase como centímetros recíprocos). (a) Si la absorción ocurre en el espectro infrarrojo a 3 600 cm^{-1}, ¿cuál es la frecuencia de la radiación que corresponde a dicha absorción? (b) ¿Cuál es la energía, en joules (J), de esta absorción? (c) ¿Cuánta energía sería absorbida por 1,00 mol de moléculas que absorben a 3 600 cm^{-1}?

1.96 La d*ifracción* de la radiación electromagnética por átomos y moléculas ocurre cuando la longitud de onda de la radiación electromagnética es similar al tamaño de la partícula que causa la difracción, en este caso, átomos o moléculas. (a) Utilizando $2{,}0 \times 10^2$ pm como el diámetro de un átomo, decida qué tipo(s) de radiación electromagnética daría(n) origen a la difracción cuando atraviesa(n) una muestra de átomos o moléculas. También pueden utilizarse haces de electrones y neutrones en los experimentos de difracción debido a sus velocidades y a la

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

¿El cristal de cloruro de sodio empieza a fundirse en los bordes, o lo hace simultáneamente en todo el cristal?

Enlace multimedia **Animación:** Figure 2.2 Sodium chloride crystal melting

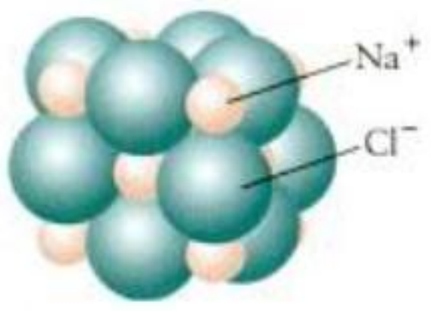


FIGURA 2.2 Un sólido iónico –aquí vemos un fragmento de cloruro de sodio, con los iones sodio representados como esferas rojas pálidas y los iones cloruro como esferas verdes– consiste en un arreglo casi infinito de cationes y aniones que se mantienen juntos para dar la estructura de menor energía. El patrón que se muestra aquí se repite en todo el cristal.

iones con cargas opuestas se alinean en las tres dimensiones (fig. 2.2). Los sólidos iónicos son ejemplos de **sólidos cristalinos,** o sólidos que consisten en átomos, moléculas o iones reunidos en forma regular.

La energía requerida para la formación de los enlaces iónicos es aportada en gran medida por la atracción coulómbica entre los iones de cargas opuestas; el modelo iónico es una buena descripción de la unión entre no metales y metales, en especial los metales del bloque **s.**

2.2 Interacciones entre iones

Se sabe que los iones de cargas opuestas se atraen y que los iones de la misma carga se repelen. Ahora expresamos este concepto de manera cuantitativa y relacionamos la fuerza de la interacción con las cargas de los iones y sus radios. El objetivo es calcular la **energía de red** del sólido, la diferencia de energía entre los iones agrupados en un sólido y los iones ampliamente separados en un gas. La energía de red es siempre positiva; una energía de red elevada indica que los iones interactúan fuertemente entre sí para formar un sólido unido estrechamente. En la sección 6.20, se evaluará la validez del modelo iónico comparando las energías de red calculadas con valores determinados experimentalmente.

El punto de partida es la expresión para la energía potencial de Coulomb entre dos iones:

$$E_{P,12} = \frac{(z_1 e) \times (z_2 e)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \qquad (1)^*$$

En esta expresión, e es la carga elemental, el valor absoluto de la carga de un electrón (véase la sección B), z_1 y z_2 son los números de carga de los dos iones (positivo para el catión y negativo para el anión), r_{12} es la distancia entre los centros de los iones, y ε_0 es la permitividad del vacío (véase en la retiración de contratapa el valor de esta constante fundamental).

La carga de un ión es ze, pero los químicos casi siempre se refieren a z en sí misma como la carga y hablan de una carga de +1, –1, y así sucesivamente.

Cada ión en un sólido experimenta atracciones electrostáticas de todos los iones de carga opuesta y repulsiones de todos los demás iones de la misma carga. La energía potencial total es la suma de todas estas contribuciones. Cada catión está rodeado de aniones, y hay una gran contribución negativa (que reduce la energía) dada por la atracción de las cargas opuestas. Más allá de esos vecinos más cercanos, hay cationes que contribuyen con un término positivo (repulsivo, que eleva la energía) a la energía potencial total del catión central. También hay una contribución negativa de los aniones que están más allá de esos cationes, una positiva de los cationes que están después de éstos, y así sucesivamente, hasta el borde del sólido. Estas repulsiones y atracciones se hacen progresivamente más débiles a medida que aumenta la distancia del ión central, pero el resultado neto de todas esas contribuciones es una reducción de la energía. La expresión de la energía potencial de Coulomb en la ecuación (1) debería permitir evaluar en qué medida disminuye la energía.

¿CÓMO SE HACE?

Para calcular el cambio de energía potencial cuando se forma un sólido a partir de iones en estado gaseoso, comenzamos con un sistema simple: un modelo unidimensional de un sólido. Imagínese una larga hilera de cationes y aniones alternados separados uniformemente, con una distancia d entre sus centros, la suma de sus radios iónicos (fig. 2.3). Si los

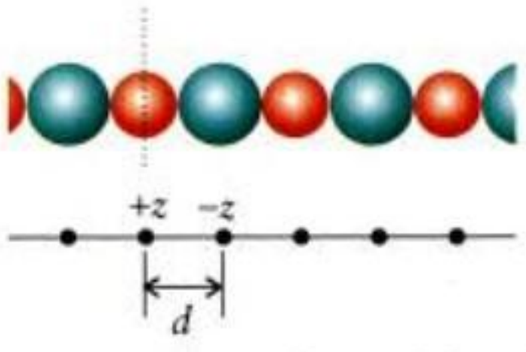


FIGURA 2.3 Modelo lineal para calcular la energía potencial de un ión en una hilera de cationes (esferas rojas) y aniones (esferas verdes) alternados. El cálculo está referido a un ión, ión "central", señalado por una línea punteada vertical.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

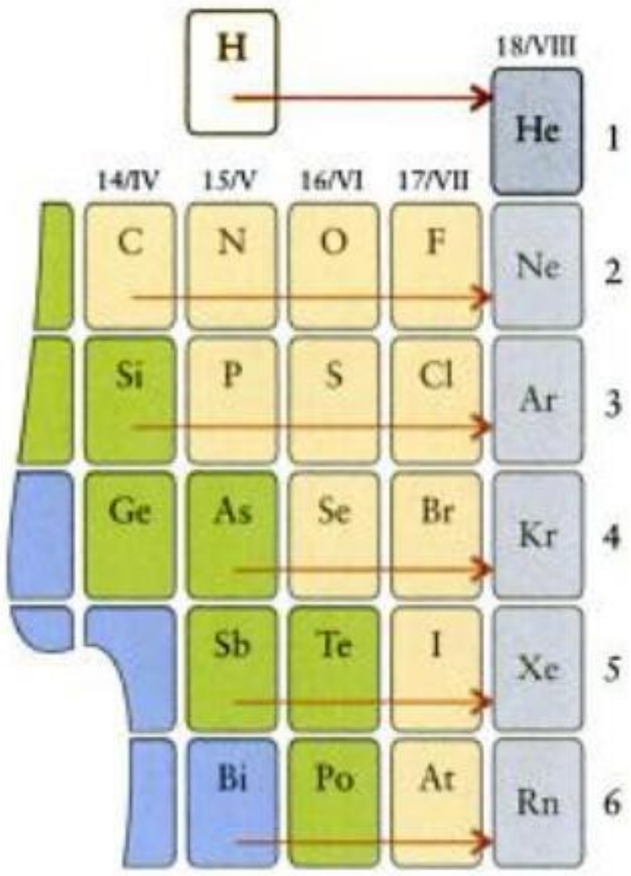
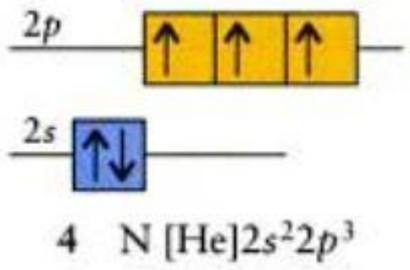
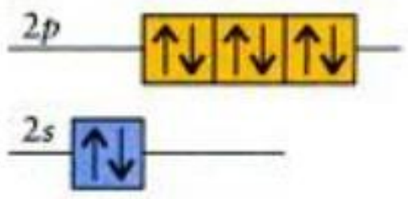


FIGURA 2.8 Cuando los átomos no metálicos adquieren electrones y forman aniones, lo hacen hasta haber alcanzado la configuración electrónica del siguiente gas noble.



4 N $[He]2s^2 2p^3$



5 N^{3-} $[He]2s^2 2p^6$

AUTOEVALUACIÓN 2.2A Escriba las configuraciones electrónicas de (a) el cobre y (b) el ión cobre(II).

[*Respuesta:* (a) $[Ar]3d^{10}4s^1$; (b) $[Ar]3d^9$]

AUTOEVALUACIÓN 2.2B Escriba las configuraciones electrónicas de (a) el ión manganeso(II) y el ión plomo(IV).

Los elementos no metálicos rara vez pierden sus electrones en las reacciones químicas porque sus energías de ionización son muy elevadas. Sin embargo, un no metal puede adquirir electrones suficientes para completar su capa de valencia y formar un anión con un octeto que corresponda a la configuración del siguiente gas noble ($1s^2$ en el caso del ión hidruro, H^-), fig. 2.8. No gana más electrones, porque cualquier electrón adicional tendría que acomodarse en una capa de mayor energía. Aún el completar un octeto puede requerir una energía considerable. Por ejemplo, vimos en la sección 1.17 que la formación de un ión O^{2-} a partir de un átomo de O requiere de 703 $kJ \cdot mol^{-1}$ (véase la fig. 1.49). Un ión O^{2-} libre es inestable y existe solamente en los óxidos como resultado de su interacción con vecinos de carga positiva.

Para formar un anión monoatómico, agregamos suficientes electrones como para completar la capa de valencia. Por ejemplo, el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia (4); por lo tanto se necesitan tres electrones más para alcanzar la configuración de gas noble, la del neón. Por lo tanto, el ión será N^{3-} (5).

AUTOEVALUACIÓN 2.3A Prediga la fórmula química y la configuración electrónica del ión fosfuro.

[*Respuesta:* P^{3-}, $[Ne]3s^2 3p^6$]

AUTOEVALUACIÓN 2.3B Prediga la fórmula química y la configuración electrónica del ión yoduro.

Para predecir la configuración electrónica de un catión monoatómico, se remueven los electrones más externos siguiendo el orden np, ns y (n–1)d; para los aniones monoatómicos, se agregan electrones hasta alcanzar la configuración del siguiente gas noble. La transferencia de electrones favorece la formación de un octeto (o doblete) de electrones en la capa de valencia de cada uno de los átomos; los metales alcanzan el octeto (o doblete) por pérdida de electrones y los no metales lo alcanzan por ganancia de los mismos.

2.4 Símbolos de Lewis

Lewis ideó una manera simple de seguir el rastro de los electrones de valencia cuando los átomos forman enlaces iónicos. Representó cada electrón de valencia como un punto y colocó los puntos alrededor del símbolo del elemento. Un solo punto representa un electrón solo en un orbital; un par de puntos representa dos electrones apareados compartiendo el orbital. Ejemplos de los **símbolos de Lewis** son

El símbolo de Lewis para el nitrógeno, por ejemplo, representa la configuración electrónica de valencia $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (véase 4), con dos electrones apareados en un orbital 2*s* y tres electrones no apareados en diferentes orbitales *p*. El símbolo de Lewis es un resumen visual de la configuración de los electrones de la capa de valencia de un átomo y nos permite ver qué sucede con los electrones cuando se forma el ión.

Para resolver la fórmula de un compuesto iónico utilizando los símbolos de Lewis, primero representamos el catión quitando los puntos del símbolo del átomo metálico. Luego representamos el anión transfiriendo esos puntos al símbolo de Lewis del átomo no metálico para completar su capa de valencia. Podemos necesitar un ajuste del número de átomos de cada tipo para que todos los puntos que quitamos de los símbolos del átomo metálico se acomoden en los del átomo no metálico. Finalmente, escribimos la carga de cada ión como un superíndice de la manera habitual. La fórmula del cloruro de calcio es un ejemplo simple:

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

HERRAMIENTA 2.1 CÓMO REPRESENTAR LA ESTRUCTURA DE LEWIS DE UNA ESPECIE POLIATÓMICA

Fundamentos

Se buscan maneras de utilizar todos los electrones de valencia para completar los octetos (o dobletes).

Procedimiento

Paso 1 Cuente el número de electrones de valencia de cada átomo; para los iones, ajuste el número de electrones de acuerdo con la carga. Divida el número total de electrones de valencia de la molécula por 2 para obtener el número de pares de electrones.
Paso 2 Escriba los arreglos de átomos más probables utilizando los patrones comunes y las sugerencias indicadas en el texto.
Paso 3 Ubique un par de electrones entre cada par de átomos unidos.
Paso 4 Complete el octeto (o doblete, para el H) de cada átomo ubicando los pares de electrones remanentes a su alrededor. Si no existen suficientes pares de electrones, forme enlaces múltiples.
Paso 5 Represente cada par de electrones de una unión con una línea.

Para confirmar la validez de una estructura de Lewis, verifique que cada átomo tenga un octeto o un doblete.

Este procedimiento está ilustrado en los ejemplos 2.3 y 2.4.

EJEMPLO 2.3 Ejercicio de muestra: representación de la estructura de Lewis de una molécula o de un ión

Escriba la estructura de Lewis de (a) agua, H_2O; (b) metanal, H_2CO; y (c) el ión clorito, ClO_2^-. Utilice las reglas enunciadas en la herramientas 2.1; nótese que se debe agregar un electrón para la carga negativa del ClO_2^-.

SOLUCIÓN

	H_2O	H_2CO	ClO_2^-
Paso 1 Contar los electrones de valencia.	1 + 1 + 6 = 8	1 + 1 + 4 + 6 = 12	7 + 6 + 6 + 1 = 20
Contar los pares de electrones.	4	6	10
Paso 2 Ubicar los átomos.	H O H	H C O H	O Cl O
Paso 3 Localizar los pares de electrones que forman las uniones.	H : O : H	H C : O H	O:Cl:O
Identificar los pares de electrones aún no ubicados.	: :(2)	: : :(3)	: : : : : : : :(8)
Paso 4 Completar los octetos.	H : Ö : H	H C ::Ö H	:Ö:Cl:Ö:
Paso 5 Representar los enlaces.	H−Ö−H	H C=Ö H	:Ö−Cl−Ö:]⁻

AUTOEVALUACIÓN 2.5A Represente la estructura de Lewis del ión cianato, CNO^- (el átomo de C está en el centro).

[*Respuesta:* N=C=O]

AUTOEVALUACIÓN 2.5B Represente la estructura de Lewis del NH_3.

EJEMPLO 2.4 Ejercicio de muestra: representación de la estructura de Lewis de moléculas con más de un átomo "central"

Escriba la estructura de Lewis del ácido acético, CH_3COOH, el ácido carboxílico del vinagre, que se forma por oxidación del etanol del vino. En el grupo —COOH, ambos átomos de O están unidos al mismo átomo de C, y uno de ellos une al átomo de H final.

SOLUCIÓN Los dos átomos de C están unidos entre sí. La fórmula del ácido acético sugiere que contiene dos grupos, con los átomos de C centrales unidos entre sí: un grupo

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

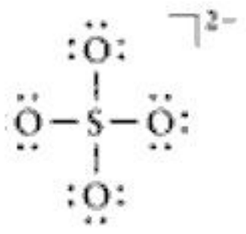
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

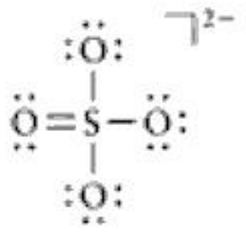
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

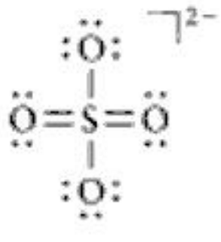
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



30a



30b



30c

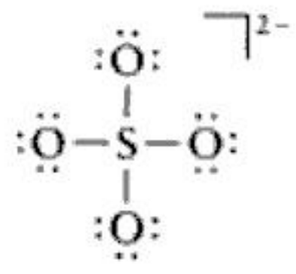
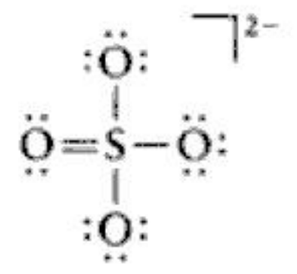
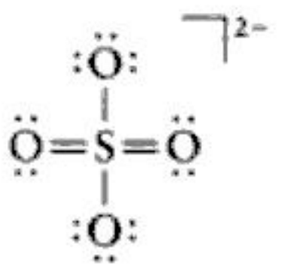
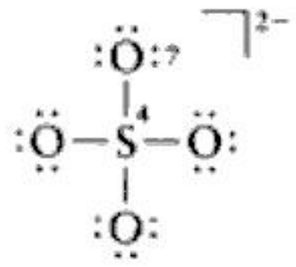
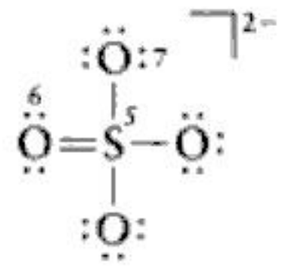
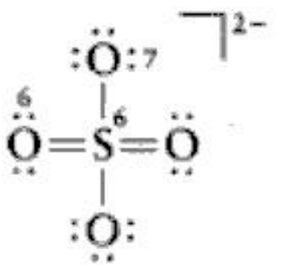
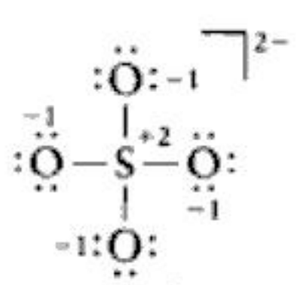
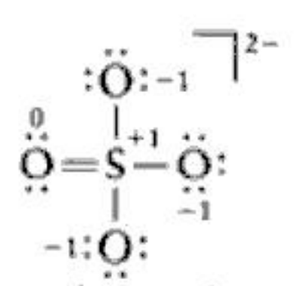
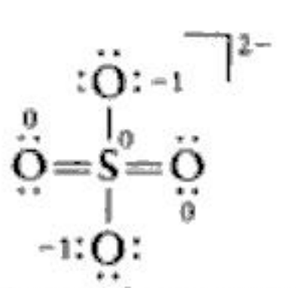
tos cálculos están respaldados por los datos experimentales, como medidas de la longitud y la fuerza de los enlaces. También están respaldados por las consideraciones sobre la carga formal, como en el ejemplo 2.8.

EJEMPLO 2.8 Selección de la estructura de resonancia más favorable de una molécula

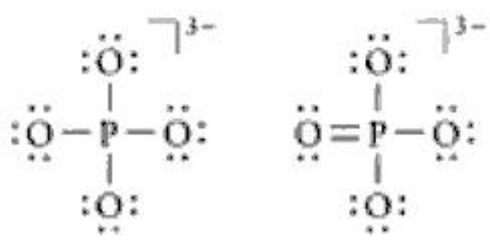
El ión sulfato, SO_4^{2-}, está presente en numerosos minerales importantes, entre ellos el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que se usa en el cemento, y las sales de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), que se usan como purgante. Determine cuál de las tres estructuras de resonancia del ión sulfato que se muestran en (**30**) es la más favorable, mediante cálculo de las cargas formales de los átomos en cada estructura.

ESTRATEGIA Siga el procedimiento delineado en la herramienta 2.2. Necesitamos hacer solo un cálculo para los átomos equivalentes, como los de oxígeno del primer diagrama (**30a**), ya que todos tienen el mismo arreglo de electrones y por tanto la misma carga formal.

SOLUCIÓN Dibujamos la siguiente tabla, de acuerdo con la herramienta 2.2.

	30a	**30b**	**30c**
Paso 1 Contar los electrones de valencia, *V*.	O: 6, S: 6	O: 6, S: 6	O: 6, S: 6
Paso 2 Dibujar las estructuras de Lewis.			
Paso 3 Asignar los electrones que posee cada átomo, $L + \frac{1}{2}S$.			
Paso 4 Hallar la carga formal, $V - (L + \frac{1}{2}S)$.			

Las cargas formales individuales son más cercanas a cero en la estructura (**30c**); por lo tanto, ésta es la estructura más probable, a pesar de que el nivel de valencia del átomo de S se ha expandido para albergar a 12 electrones.

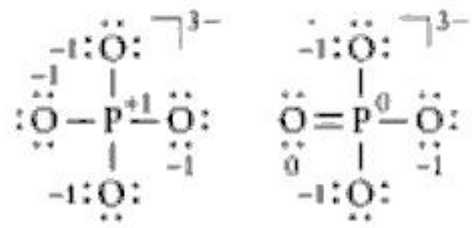


31

AUTOEVALUACIÓN 2.11A Calcule las cargas formales de las dos estructuras de Lewis del ión fosfato que se muestra en (**31**).

[*Respuesta:* véase (**32**).]

AUTOEVALUACIÓN 2.11B Calcule las cargas formales de los tres átomos de oxígeno en uno de los diagramas de Lewis de la estructura de resonancia del ozono (ejemplo 2.5).



32

Las estructuras de Lewis con las menores cargas formales en general tienen las mayores contribuciones al híbrido de resonancia, aun si tienen niveles de valencia expandidos. Para el ión sulfato, las cargas formales son menores en la estructura con enlaces dobles. Las tres estructuras contribuyen al híbrido de resonancia, pero podemos esperar que las propiedades del ión sulfato nos indiquen la presencia de enlaces dobles.

La expansión del octeto (expansión del nivel de valencia a más de ocho electrones) puede ocurrir en los elementos del Periodo 3 y posteriores. Estos elementos pueden mostrar covalencia variable y ser hipervalentes.

2.12 Estructuras poco comunes de algunos compuestos del Grupo 13/III

33 Trifluoruro de boro, BF_3

Una característica poco habitual de la estructura de Lewis del gas incoloro trifluoruro de boro, BF_3 (**33**), es que el átomo de boro tiene un **octeto incompleto**: su nivel de valencia

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

adquieren un mayor carácter covalente a medida que aumenta la distorsión de la nube de electrones del anión.

Se dice que los átomos y los iones que sufren fácilmente una gran distorsión son altamente **polarizables**. Se puede esperar que un anión sea muy polarizable si es grande, como el ión yoduro, I^-. En estos iones grandes y muy polarizables, el núcleo ejerce un control muy débil sobre sus electrones más exteriores, dado que están tan alejados. Como resultado, la nube de electrones de un anión grande se distorsiona fácilmente.

Los cationes no son significativamente polarizables, ya que sus electrones están unidos muy estrechamente.

Se considera que los átomos e iones que pueden *causar* grandes distorsiones tienen un gran **poder de polarización**. Se puede esperar que un catión tenga un fuerte poder de polarización si es pequeño y tiene carga elevada, como el catión Al^{3+}. Un radio pequeño implica que el centro de un catión con carga elevada puede acercarse mucho al anión, donde puede ejercer gran atracción sobre los electrones. Los compuestos que contienen un catión pequeño y altamente cargado y un anión grande y polarizable tienden a tener enlaces con un considerable carácter covalente.

La polarizabilidad de los aniones y el poder de polarización de los cationes contribuyen a las relaciones diagonales en la tabla periódica presentadas en la sección 1.19 e ilustradas en la figura 1.53. Los cationes se hacen más pequeños, más altamente cargados, y por lo tanto más polarizantes, de izquierda a derecha en un periodo. Por lo tanto, el Be^{2+} es más polarizante que el Li^+, y el Mg^{2+} es más polarizante que el Na^+. Por otra parte, los cationes se hacen más grandes y por ende menos polarizantes al descender por un grupo. Así, el Na^+ es menos polarizante que el Li^+, y el Mg^{2+} es menos polarizante que el Be^{2+}. Podemos ver ahora que, dado que el poder de polarización aumenta del Li^+ al Be^{2+} pero disminuye del Be^{2+} al Mg^{2+}, en los vecinos en diagonal Li^+ y Mg^{2+} debe ser similar. Podemos esperar las mismas similitudes en las propiedades de otros vecinos ubicados en forma diagonal.

AUTOEVALUACIÓN 2.13A ¿En cuál de estos compuestos, NaBr y $MgBr_2$, los enlaces tienen mayor carácter covalente?

[***Respuesta:*** $MgBr_2$]

AUTOEVALUACIÓN 2.13B ¿En cuál de estos compuestos, CaS y CaO, los enlaces tienen mayor carácter covalente?

Los compuestos formados por cationes polarizantes y aniones polarizables tienen un carácter covalente significativo en sus enlaces.

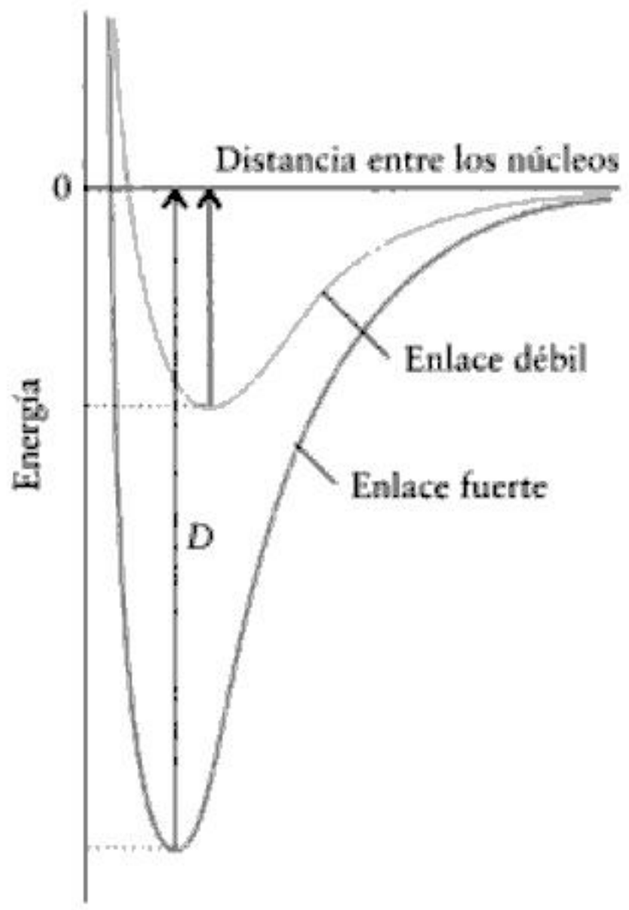


FIGURA 2.15 Variación de la energía de una molécula biatómica en función de la separación entre los núcleos, para enlaces fuertes y débiles. La energía de disociación es una medida de la profundidad del valle. (En la práctica, se debe tener en cuenta la pequeña energía en el punto cero de la molécula en vibración, y por lo tanto la energía de disociación es un poco menos que la profundidad del valle.)

FUERZAS Y LONGITUDES DE LOS ENLACES COVALENTES

Las características de un enlace covalente entre dos átomos se deben principalmente a las propiedades de los átomos en sí mismos y varían solamente un poco de acuerdo con la identidad de los otros átomos presentes en la molécula. En consecuencia, podemos predecir algunas de las características de un enlace, con certeza razonable, una vez que conocemos las identidades de los dos átomos unidos. Por ejemplo, la longitud del enlace y su fuerza son aproximadamente las mismas más allá de la molécula en la cual se encuentra. Así, para entender las propiedades de una molécula grande, como por ejemplo cómo se replica el DNA en nuestras células y cómo transmite la información genética, podemos estudiar las características de los enlaces C═O y N—H en compuestos mucho más simples, tales como el formaldehído, $H_2C{=}O$, y el amoníaco, NH_3.

2.15 Fuerza de los enlaces

La fuerza de un enlace químico se mide a partir de su **energía de disociación**, D, la energía que se requiere para separar los átomos unidos. En un gráfico de la energía potencial de una molécula biatómica en función de la distancia entre los núcleos, la energía de disociación es la distancia entre la parte más baja del valle y la energía de los átomos separados (fig. 2.15). La ruptura del enlace es **homolítica**, lo que significa que cada átomo retiene uno de los electrones del mismo. Por ejemplo,

$$H{-}Cl(g) \longrightarrow \cdot H(g) + \cdot Cl(g)$$

Una energía de disociación elevada indica que existe un profundo valle de energía potencial y por lo tanto se trata de un enlace fuerte que, para romperse, requiere de mucha

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

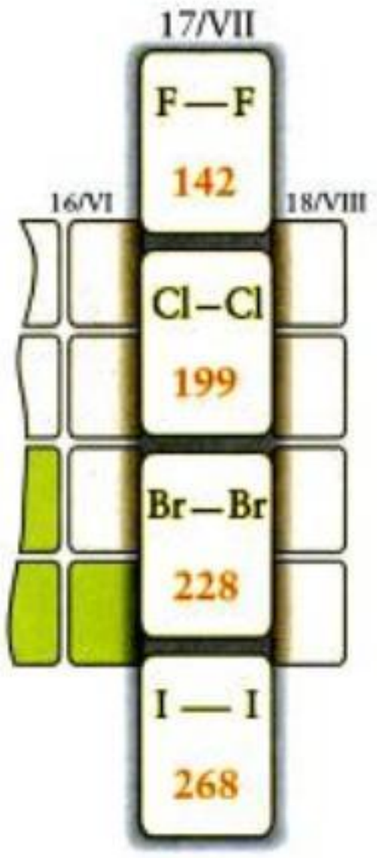


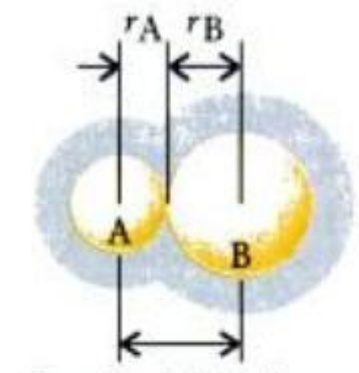
FIGURA 2.20 Longitudes de enlace (en picometros) de las moléculas biatómicas de halógenos. Nótese cómo la longitud del enlace aumenta al descender en el grupo, a medida que el radio atómico se hace mayor.

Los enlaces entre átomos pesados tienden a ser más largos que los que están entre átomos livianos, porque los primeros tienen radios mayores (fig. 2.20). *Los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces simples* entre los dos mismos elementos, porque los electrones de unión adicionales atraen a los núcleos con mayor fuerza y acercan a los átomos uno al otro: compárense las longitudes de los distintos enlaces carbono-carbono en el cuadro 2.4. Podemos ver también el efecto nivelador de la resonancia: la longitud del enlace carbono-carbono en el benceno es intermedia entre las longitudes de los enlaces simple y doble de la estructura de Kekulé (aunque más cercana a la de un enlace doble). Para enlaces entre átomos de los mismos dos elementos, *cuanto más fuerte es el enlace, más corto es.* Así, un enlace triple C≡C es más fuerte y más corto que un enlace doble C=C. De la misma forma, un enlace doble C=O es más fuerte y más corto que un enlace simple C—O.

Cada átomo aporta a la longitud del enlace una contribución característica, llamada su **radio covalente** (fig. 2.21). La longitud de un enlace es aproximadamente la suma de los radios covalentes de los dos átomos (**41**). La longitud del enlace O—H en el etanol, por ejemplo, es la suma de los radios covalentes del H y el O, 37 + 74 pm = 111 pm. También podemos ver en la figura 2.21 que el radio covalente de un átomo que forma parte de un enlace múltiple es menor que el que tiene el mismo átomo en un enlace simple.

El radio covalente típicamente disminuye de izquierda a derecha en un período. La razón es la misma que para el radio atómico (sección 1.14): la carga nuclear efectiva creciente atrae a los electrones y hace al átomo más compacto. Al igual que los radios atómicos, los radios covalentes se incrementan al bajar por un grupo porque, en los sucesivos periodos, los electrones de valencia ocupan niveles más alejados del núcleo y están mejor apantallados por las capas internas de electrones.

El radio covalente de un átomo es la contribución que éste hace a la longitud de un enlace covalente; los radios covalentes se suman para estimar la longitud de los enlaces de una molécula.



Longitud del enlace

41 Radios covalentes

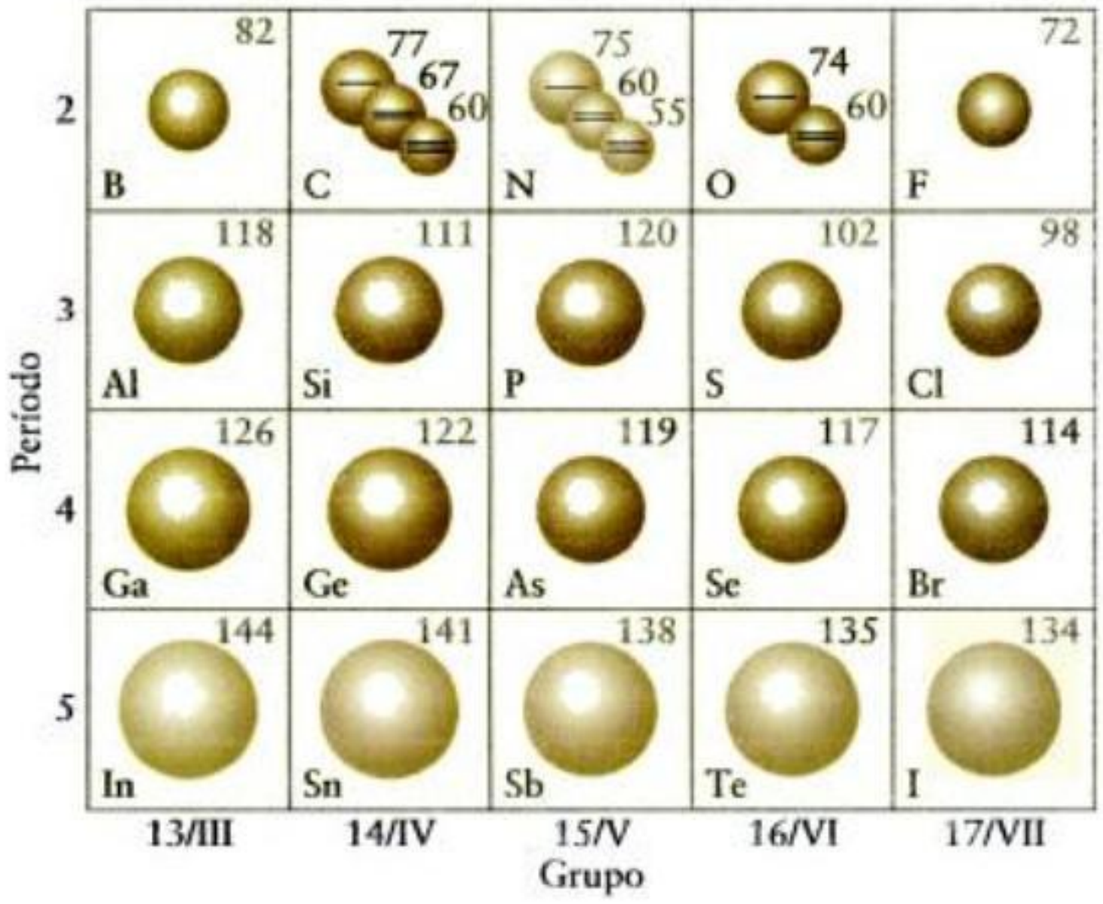


FIGURA 2.21 Radios covalentes del hidrógeno y de los elementos del bloque *p* (en picometros). Cuando se da más de un valor, éstos se refieren a enlaces simples, dobles y triples. Los radios covalentes tienden a hacerse más pequeños hacia el flúor. La longitud de un enlace es aproximadamente la suma de los radios covalentes de los dos átomos que participan.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Comparar las energías de red relativas de dos compuestos iónicos (ejemplo 2.1).

❑ 2 Escribir la configuración electrónica de un ión (ejemplo 2.2 y autoevaluación 2.3).

❑ 3 Dibujar la estructura de Lewis de moléculas e iones (herramienta 2.1 y ejemplos 2.3, 2.4, y 2.7).

❑ 4 Escribir las estructuras de resonancia de una molécula (ejemplo 2.5).

❑ 5 Usar cálculos de carga formal para evaluar las estructuras de Lewis alternativas (herramienta 2.2 y ejemplos 2.6 y 2.8).

❑ 6 Predecir cuál de dos enlaces tiene mayor carácter iónico o covalente (autoevaluaciones 2.12 y 2.13).

❑ 7 Predecir y explicar las tendencias a través de la tabla periódica en la polarización de los aniones y en la fuerza polarizante de los cationes (sección 2.14).

❑ 8 Predecir y explicar las fuerzas y longitudes relativas de los enlaces (secciones 2.15-2.17).

Copyrighted material

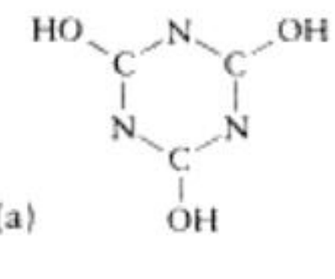
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

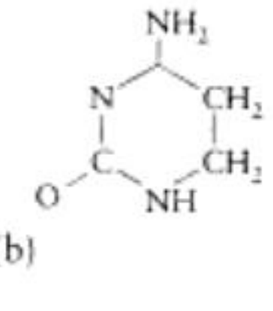
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

2.81 El nitrógeno, el oxígeno, el fósforo y el azufre existen como moléculas de N_2, O_2, P_4 tetraédrico y S_8 cíclico. Explique este hecho a partir de la capacidad de los átomos de formar diferentes tipos de enlace unos con otros.

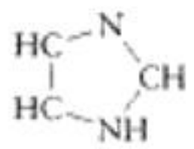
2.82 Dibuje la estructura de Lewis más importante para cada una de las siguientes moléculas cíclicas (que están esquematizadas sin mostrar la localización de sus dobles enlaces). Muestre todos los pares solitarios y calcule las cargas formales. Si existen formas de resonancia equivalentes, dibújelas.



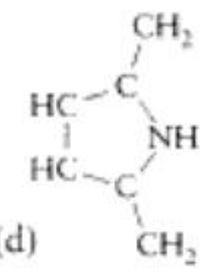
(a)



(b)



(c)

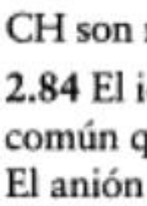


(d)

2.83 Un principio importante de la química es la analogía isostérica. Este principio simple señala que los fragmentos químicos con estructuras similares de orbitales de valencia pueden reemplazarse entre sí en las moléculas. Por ejemplo, $\cdot\dot{C}$—H y $\cdot\dot{S}i$—H son fragmentos isostéricos, cada uno de ellos con tres electrones con los cuales formar enlaces además del enlace formado con el H. Una serie de moléculas isostéricas sería HCCH, HCSiH, HSiSiH. De la misma manera, un par de electrones solitario puede usarse para reemplazar un enlace, de manera tal que el $\cdot\dot{N}$: es isostérico con el $\cdot\dot{C}$—H, tomando el par de electrones libres el lugar del enlace C—H. La serie isostérica aquí es HCCH, HCN, NN. (a) Escriba las estructuras de Lewis de las moléculas HCCH, HCSiH, HSiSiH, HCN y NN. (b) Utilizando el principio de la isostería, dibuje las estructuras de Lewis de las moléculas basadas en la estructura del benceno, C_6H_6, en las cuales uno o más grupos CH son reemplazados por átomos de N.

2.84 El ión ciclopentadienuro, $C_5H_5^-$, es un anión orgánico común que forma complejos muy estables con cationes metálicos. El anión se forma desplazando un protón del ciclopentadieno, C_5H_6, con una base fuerte. La molécula tiene un anillo de cinco miembros formado por átomos de carbono, con cuatro de estos carbonos unidos a un solo protón y uno unido a dos protones. Dibuje la estructura de Lewis del ciclopentadieno. ¿Existen formas de resonancia posibles para esta molécula? El ión $C_5H_5^-$ consiste en un anillo plano de cinco átomos de carbono, con un átomo de hidrógeno unido a cada uno de ellos. Dibuje la estructura de Lewis del $C_5H_5^-$. ¿Cuántas estructuras de resonancia puede dibujar para este anión?

2.85 La energía de enlace en el NO es de 632 kJ·mol^{-1}, y la de cada enlace N—O en el NO_2 es de 469 kJ·mol^{-1}. Utilizando estructuras de Lewis y las energías de enlace promedio del cuadro 2.3 explique (a) la diferencia en la energía de enlace entre las dos moléculas y (b) el hecho de que las energías de enlace de las dos uniones en el NO_2 son iguales.



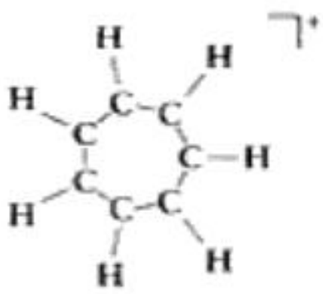
2.86 (a) Demuestre que las energías de red son inversamente proporcionales a la distancia entre los iones en MX (M = metal alcalino, X = ión haluro) graficando la energía de red de KF, KCl, y KI en función de la distancia entre los núcleos $d_{M\text{-}X}$. Las energías de red de KF, KCl, y KI son 826, 717, y 645 kJ·mol^{-1}, respectivamente. Utilice los radios iónicos del apéndice 2D para calcular $d_{M\text{-}X}$. ¿Qué tan buena es esta correlación? Utilice un programa estándar para graficar, que genere una ecuación para la recta y calcule el coeficiente de correlación para el ajuste (véase el sitio web de este libro). (b) Estime la energía de red del KBr a partir del gráfico. (c) Obtenga un valor experimental para la energía de red del KBr en la bibliografía química y compare ese valor con el que usted calculó en la Parte (b). ¿En qué medida coinciden?

2.87 (a) Investigue si las energías de red de los yoduros de metales alcalinos son inversamente proporcionales a la distancia entre los iones en MI (M = metal alcalino), graficando las energías de red dadas más abajo en función de las distancias entre los núcleos $d_{M\text{-}I}$.

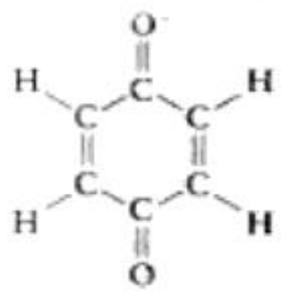
Yoduro de metal alcalino	Energía de red (kJ·mol–1)
LiI	759
NaI	700
KI	645
RbI	632
CsI	601

Utilice los radios iónicos del apéndice 2D para calcular $d_{M\text{-}X}$. ¿Cómo es esta correlación? ¿Se obtiene un mejor ajuste graficando las energías de red en función de $(1 - d^*/d)/d$, como sugiere la ecuación de Born-Meyer? Utilice un programa estándar de graficado para dibujar la curva, que genere una ecuación para la recta y calcule el coeficiente de correlación para el ajuste (véase el sitio web de este libro). (b) A partir de los radios iónicos dados en el apéndice 2D y la curva graficada en (a), estime la energía de red del yoduro de plata. (c) Compare sus resultados de la parte (b) con el valor determinado experimentalmente de 886 kJ·mol^{-1}. Si no coinciden, dé una explicación para este desvío.

2.88 El esqueleto del catión tropilio, $C_7H_7^+$, es un anillo de siete miembros formado por átomos de carbono, con un hidrógeno unido a cada uno de ellos. Complete la estructura dibujada agregando los enlaces múltiples que sean adecuados. Son posibles estructuras de resonancia. Dibuje todas las que pueda hallar. Determine el orden de los enlaces C—C.



2.89 La quinona, $C_6H_4O_2$, es una molécula con la estructura que se muestra más abajo; puede reducirse y formar el anión $C_6H_4O_2^{2-}$. (a) Dibuje la estructura de Lewis del producto reducido. (b) Basándose en las cargas formales derivadas de la estructura de Lewis, prediga qué átomos de la molécula tienen la mayor carga negativa. (c) Si se agregan dos protones al producto reducido, ¿dónde es más probable que se unan?



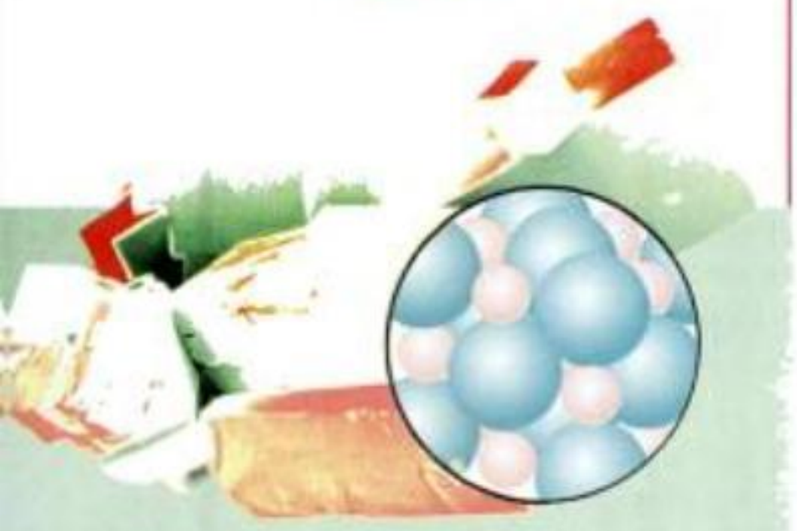
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

3



FORMA Y ESTRUCTURA MOLECULARES

¿Cuáles son las ideas principales? Las ideas centrales de este capítulo son, en primer término, que las repulsiones entre pares de electrones determina la forma molecular y, en segundo lugar, que los enlaces químicos pueden ser tratados en términos de dos teorías mecánico-cuánticas que describen la distribución de los electrones en las moléculas.

¿Por qué necesitamos saber esto? Las formas de las moléculas determinan sus aromas, sabores y sus acciones como fármacos. Las formas moleculares gobiernan las reacciones que tienen lugar en todo nuestro cuerpo y son necesarias para la vida. También afectan las propiedades de los materiales que nos rodean, como el estado físico y la solubilidad. La percepción, el pensamiento y el aprendizaje dependen de la forma de las moléculas y de cómo ésta cambia. Las teorías modernas de la estructura electrónica de las moléculas pueden utilizarse para describir metales y semiconductores de manera tal que la información en este capítulo también se encuentra en la base del desarrollo de nuevas tecnologías.

¿Qué conocimientos previos necesitamos? Este capítulo utiliza orbitales atómicos y configuraciones electrónicas (capítulo 1). También se explaya acerca del concepto de las estructuras de Lewis introducidas en el capítulo 2. El análisis de las moléculas polares amplía al material de la sección 2.13 sobre enlaces polares.

EL MODELO VSEPR
3.1 El modelo VSEPR básico
3.2 Moléculas con pares solitarios sobre el átomo central
3.3 Moléculas polares

TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA
3.4 Enlaces sigma y pi
3.5 Hibridación de orbitales
3.6 Hibridación en moléculas más complejas
3.7 Enlaces en los hidrocarburos
3.8 Características de los enlaces dobles

TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES
3.9 Limitaciones de la teoría de Lewis
3.10 Orbitales moleculares
3.11 Geometría electrónica de moléculas diatómicas
3.12 Enlaces en moléculas diatómicas heteronucleares
3.13 Orbitales en moléculas poliatómicas
3.14 Importancia en relación con los materiales: la teoría de la banda de sólidos

Los colores brillantes de las flores y los variados matices de las hojas de otoño han sido siempre motivo de deleite, pero no fue sino hasta el siglo XX que los químicos descubrieron que los colores provienen de la presencia de compuestos orgánicos con rasgos estructurales comunes. Descubrieron que pequeñas diferencias en las estructuras de las moléculas de estos compuestos pueden acrecentar la fotosíntesis, producir una vitamina importante y atraer las abejas polinizadoras a las flores. Ahora también se sabe cómo el conocimiento de las formas de las moléculas y los orbitales ocupados por sus electrones ayudan a comprender las propiedades de estos compuestos e incluso los procesos que tienen lugar en nuestros ojos, los cuales nos permiten verlos.

El impacto de las teorías modernas de enlace, sin embargo, va más allá de la comprensión de los colores a nuestro alrededor. El creciente conocimiento de las estructuras electrónicas de los átomos y moléculas en los polímeros y semiconductores condujo al desarrollo de nuevas tecnologías. La industria farmacéutica está recurriendo cada vez más al diseño asistido por computadora –en el cual la forma molecular y la distribución de electrones cumplen un papel crucial– para descubrir fármacos nuevos más potentes. El fundamento de esta metodología se expone en el recuadro 3.1.

En este capítulo se conocerán tres modelos de formas moleculares. El primero, el más primitivo, considera que la forma molecular es mera consecuencia de las interacciones electrostáticas entre el núcleo y los pares de electrones. Los otros dos modelos son más complejos: ambos son teorías que presentan la distribución de electrones y su participación en la determinación de la forma molecular en términos de descripciones simplificadas de los orbitales disponibles.

EL MODELO VSEPR

En esta sección se construye el modelo empíricamente, que significa tomar como punto de partida reglas sugeridas por las observaciones experimentales más que por principios fundamentales. Por tanto, una vez identificadas las reglas que funcionan para cierta cantidad de moléculas, se las presenta como un modelo de forma molecular y ese modelo se utiliza para hacer predicciones acerca de otras moléculas. Se procede en tres pasos. Primero,

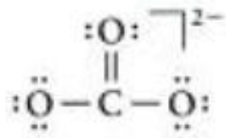
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

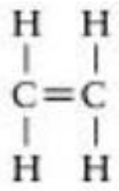
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

9 Dióxido de carbono, CO_2



10 Ión carbonato, CO_3^{2-}

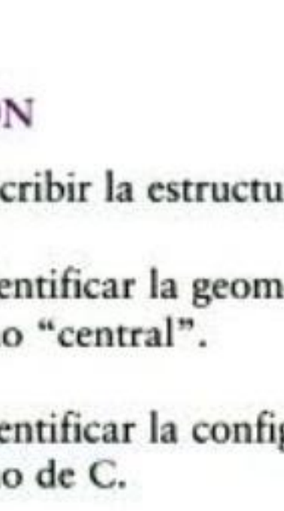
11 Ión carbonato, CO_3^{2-}



12 Eteno, C_2H_4

trones en el doble enlace son tratados como una unidad y la forma resultante (**11**) es trigonal plana.

La tercera regla es que, *cuando existe más de un átomo central, se considera el enlace alrededor de cada átomo de forma independiente.* Por ejemplo, véase la forma de una molécula de eteno (etileno), $CH_2{=}CH_2$. En el eteno hay dos centros a considerar: los dos átomos de carbono. El primer paso es escribir la estructura de Lewis (**12**). Cada átomo de carbono tiene tres regiones de densidad electrónica sobre sí: dos enlaces simples y un enlace doble. No hay pares solitarios. La configuración alrededor de cada átomo de carbono es, por lo tanto, trigonal plana. Entonces los ángulos HCH y HCC serán ambos de 120° (**13**); esta predicción está experimentalmente confirmada.



13 Eteno C_2H_4

EJEMPLO 3.1 Predicción de la forma de una molécula sin pares solitarios sobre el átomo central

Sugerir una forma para la molécula de etino (acetileno), $HC{\equiv}CH$.

ESTRATEGIA Escribir la estructura de Lewis e identificar la configuración electrónica alrededor de cada átomo "central" (dos átomos de C, en este caso). Tratar cada enlace múltiple como una unidad simple. Luego identificar la forma general de la molécula (haga referencia a la figura 3.2 si es necesario).

SOLUCIÓN

Paso 1 Escribir la estructura de Lewis de la molécula.

H—C ≡X — H

Paso 2 Identificar la geometría electrónica alrededor de cada átomo "central".

Lineal: Cada átomo de C está unido a otros dos átomos (un átomo de H y uno de C), y no hay pares solitarios.

Paso 3 Identificar la configuración de átomos alrededor de cada átomo de C.

Lineal (**14**)

14 Etino, C_2H_2

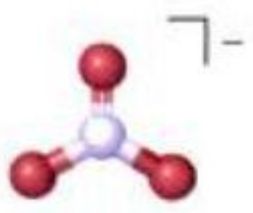
AUTOEVALUACIÓN 3.1A Prediga la forma de una molécula de pentafluoruro de arsénico, AsF_5.

[*Respuesta:* trigonal bipiramidal]

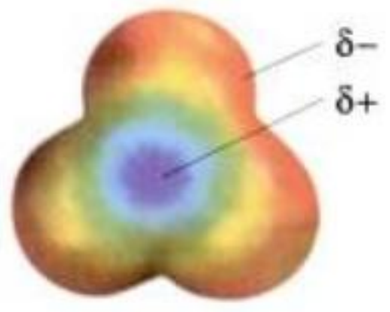
AUTOEVALUACIÓN 3.1B Prediga la forma de una molécula de formaldehído, CH_2O.

Debido a que en el modelo VSPER se tratan los enlaces simples y múltiples como equivalentes, no importa cuál de las estructuras de Lewis que contribuyen a una estructura de resonancia está en consideración. Por ejemplo, aunque podemos dibujar varias estructuras de Lewis diferentes para un ión nitrato, todas tienen tres regiones de densidad electrónica alrededor del átomo central de N, y en cada caso esperamos una estructura trigonal plana (**15**). Que los tres enlaces N—O son equivalentes está confirmado experimentalmente por el hecho de que los tres tienen la misma longitud y los tres ángulos de enlace son idénticos; también está confirmado por los cálculos: un diagrama de elpot (un esquema del potencial electrostático, sección C) muestra la simetría de la distribución electrónica calculada (**16**). La equivalencia de los tres enlaces es lo que esperaríamos en una estructura de resonancia.

Recuérdese de la sección C que las regiones en rojo indican potencial negativo (acumulación de electrones) y las regiones en azul indican potencial positivo (deficiencia de electrones).



15 Ión nitrato, NO_3^-



16 Ión nitrato

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Paso 1 Decida cuántos pares enlazantes y solitarios están presentes sobre el átomo central dibujando la estructura de Lewis para la molécula.
Paso 2 Identifique la geometría electrónica, tratando un enlace múltiple como equivalente a un enlace simple (véase fig. 3.2).
Paso 3 Ubique los átomos y clasifique la forma molecular (de acuerdo con la fig. 3.1).
Paso 4 Permita que la molécula se distorsione de manera tal que los pares solitarios se encuentren tan lejos entre sí y de los pares enlazantes como sea posible. Las repulsiones se encuentran en el orden

Par solitario–par solitario > par solitario–par enlazante > par enlazante–par enlazante

El ejemplo 3.3 muestra cómo se utiliza este procedimiento.

EJEMPLO 3.3 Ejercicio de muestra: predicción de una forma molecular

Predecir la forma de una molécula de tetrafluoruro de azufre, SF_4.

SOLUCIÓN

Paso 1 Dibujar la estructura de Lewis.

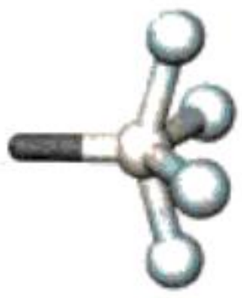
Paso 2 Asignar la geometría electrónica.

Hay cinco regiones de alta densidad electrónica (cuatro átomos y un par solitario); por lo tanto la geometría electrónica es trigonal bipiramidal.

Paso 3 Identificar la forma básica.

Para minimizar las repulsiones de los pares de electrones, el par solitario ocupa una localización ecuatorial. Al igual que las moléculas AX_4E, SF_4 tiene una forma de columpio. Nótese que mostramos el par solitario en este tipo de representación.

Paso 4 Permitir las distorsiones.



La energía está aún más disminuida si los átomos se mueven alejándose levemente del par solitario.

Esta forma (semejante a un columpio ligeramente arqueado) es la única encontrada experimentalmente.

AUTOEVALUACIÓN 3.4A Prediga la forma de un ión I_3^-.

[***Respuesta:*** lineal]

AUTOEVALUACIÓN 3.4B Prediga la forma de una molécula tetrafluoruro de xenón, XeF_4.

En una molécula que tiene pares solitarios o un electrón sobre el átomo central, los electrones de valencia contribuyen a la geometría electrónica en torno al átomo central pero son ignorados en la identificación de la forma. Los pares solitarios distorsionan la forma de una molécula de manera tal de reducir las repulsiones entre pares solitarios y pares enlazantes.

3.3 Moléculas polares

En la sección 2.13 se vio que un enlace covalente polar en el cual los electrones no están distribuidos uniformemente tiene un momento dipolar que no es nulo. Una **molécula polar** es una molécula con un momento dipolar diferente de cero. Todas las moléculas *diatómicas* son polares si sus enlaces son polares. Una molécula de HCl, con su enlace covalente polar ($^{\delta+}H—Cl^{\delta-}$), es una molécula polar. Su momento dipolar de 1,1 D es típico de las

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

La distribución de electrones resultante, de forma de cilindro alargado con una acumulación de densidad electrónica entre los núcleos, se denomina un **enlace σ** (enlace sigma). Formalmente, un enlace σ no tiene plano nodal a lo largo del eje internuclear. Una molécula de hidrógeno mantiene sus átomos juntos mediante un enlace σ. La asociación de los dos orbitales atómicos se denomina **superposición o solapamiento** de orbitales. Un aspecto general a tener en cuenta en toda esta sección es que a mayor extensión de la superposición de orbitales, más fuerte el enlace.

Por convención, la dirección del enlace define al eje *z*.

Muchas similitudes presenta la formación del enlace σ en los haluros de hidrógeno. Por ejemplo, antes de que se combinen los átomos de H y F para formar el fluoruro de hidrógeno, el electrón desapareado sobre el átomo de flúor ocupa un orbital $2p_z$ y el electrón desapareado sobre el átomo de hidrógeno ocupa un orbital 1*s*. Estos dos electrones desapareados son los que se aparean para formar un enlace (**33**). Ellos se aparean a medida que los orbitales que ocupan se superponen y se combinan en una nube que se esparce sobre ambos átomos (fig. 3.9). Cuando se visualizan lateralmente, el enlace resultante tiene una forma más complicada que la del enlace σ en el H_2; sin embargo, el enlace parece el mismo –formalmente, no tiene planos nodales– cuando se lo visualiza a lo largo del eje internuclear (*z*); por consiguiente, también es un enlace σ. Todos los enlaces covalentes *simples* son enlaces σ.

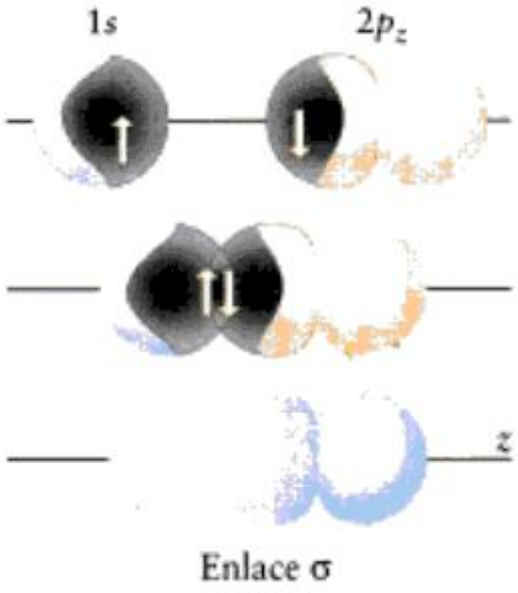
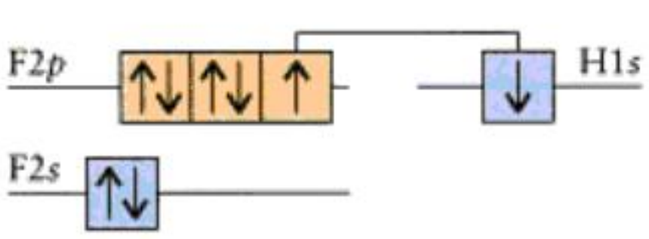
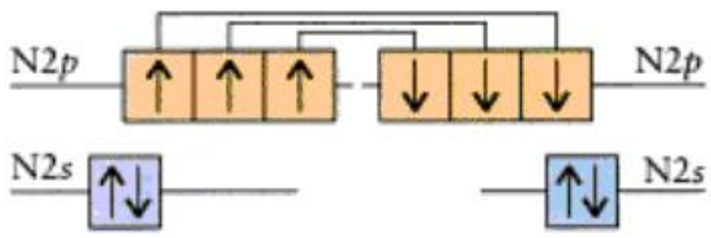


FIGURA 3.9 Un enlace σ se puede formar cuando los electrones de los orbitales 1*s* y $2p_z$ (donde z es la dirección a lo largo del eje internuclear se aparean). Los dos electrones en el enlace se encuentran diseminados sobre la región entera del espacio encerrado por el contorno.



33 Fluoruro de hidrógeno, HF



34 Nitrógeno, N_2

Una clase diferente de enlace se encuentra en la molécula de nitrógeno, N_2. Hay un solo electrón en cada uno de los tres orbitales 2*p* sobre cada átomo (**34**). Sin embargo, cuando se trata de aparearlos y formar tres enlaces, solo uno de los tres orbitales sobre cada átomo puede superponerse extremo con extremo para formar un enlace σ (fig. 3.10). Dos de los orbitales 2*p* sobre cada átomo ($2p_x$ y $2p_y$) son perpendiculares al eje internuclear y cada uno contiene un electrón desapareado (fig. 3.11, arriba). Cuando los electrones en un orbital *p* sobre cada átomo de N se aparean, los orbitales pueden superponerse solo en una disposición lateral. Esta superposición da lugar a un **enlace π**, un enlace en el cual los dos electrones se sitúan en dos lóbulos, a cada lado del eje internuclear (fig. 3.11, abajo). Formalmente, un enlace π tiene un solo plano nodal extendiéndose a lo largo del eje internuclear. Aunque un enlace π tiene densidad electrónica a cada lado del eje internuclear, es un solo enlace, con la nube electrónica en forma de dos lóbulos, al igual que el orbital *p* es un orbital con dos lóbulos. En una molécula con dos enlaces π, tal como el N_2, las densidades electrónicas en los dos enlaces π se combinan y los dos átomos parecen estar rodeados por un cilindro de densidad electrónica (fig. 3.12).

Se puede generalizar a partir de estos ejemplos hasta la descripción de una especie con múltiples enlaces de acuerdo con la teoría del enlace de valencia:

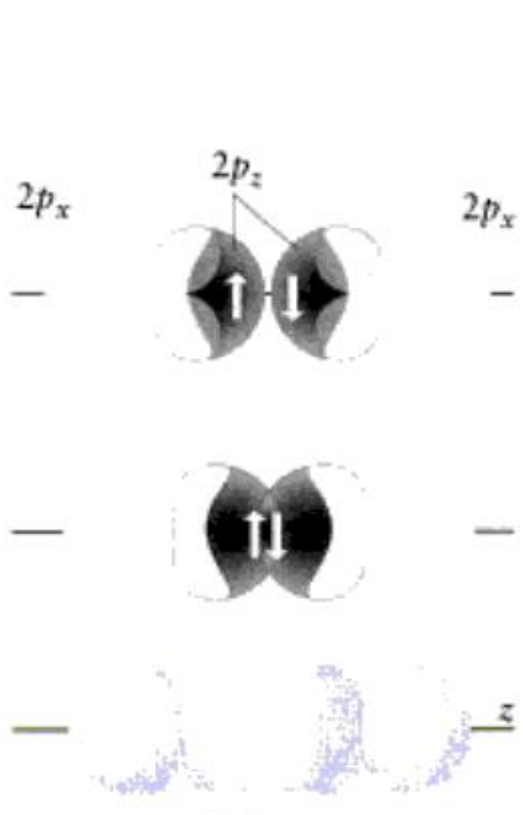


FIGURA 3.10 Un enlace σ se forma por el apareamiento de los espines electrónicos en dos orbitales $2p_z$ sobre átomos vecinos. En este estadio, ignoramos las interacciones de cualquiera de los orbitales $2p_x$ (y $2p_y$) que también contienen electrones desapareados, debido a que no pueden formar enlaces σ. El par de electrones puede ser encontrado en cualquier lugar dentro de la superficie límite mostrada en el diagrama inferior. Nótese que el plano nodal del orbital p_z perdura en el enlace σ.

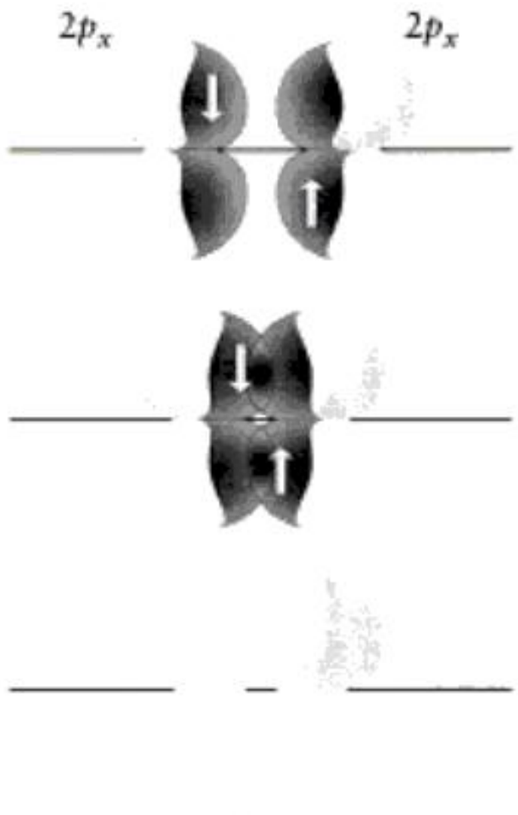


FIGURA 3.11 Un enlace π se forma cuando los electrones de dos se encuentran en dos pares de orbitales 2p no se aparean y se solapan lateralmente. El centro de los diagramas muestra la densidad de la nube electrónica resultante, y el diagrama inferior muestra la superficie límite correspondiente. A pesar de que el enlace tiene una forma complicada, con dos lóbulos, está ocupado por un par de electrones y cuenta como un enlace. En este libro, generalmente los enlaces π se colorean de amarillo.

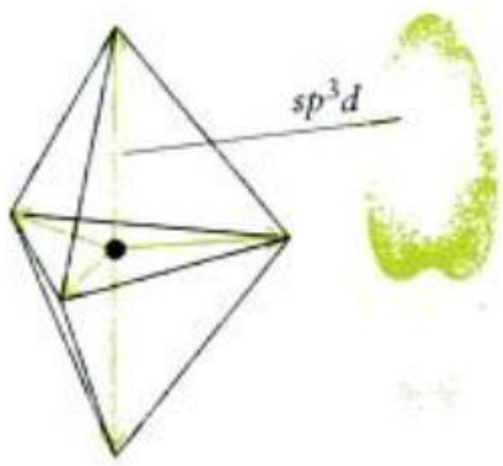
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

¿Cómo es que se necesitan muchos orbitales para formar un orbital sp^3d?



Animación: Figure 3.18 Hibridization: sp^3d orbitals

Enlace multimedia

FIGURA 3.18 Uno de los cinco orbitales híbridos sp^3d, y sus cinco direcciones, determinan un ordenamiento de pares de electrones trigonal bipiramidal. El esquema de hibridación sp^3d puede ser aplicado solo cuando los orbitales *d* están disponibles sobre el átomo central.

CUADRO 3.2 Hibridación y forma molecular*

Geometría electrónica	Número de orbitales atómicos	Hibridación del átomo central	Cantidad de orbitales híbridos
lineal	2	sp	2
trigonal plana	3	sp^2	3
tetraédrica	4	sp^3	4
trigonal bipiramidal	5	sp^3d	5
octaédrica	6	sp^3d^2	6

*Otras combinaciones de orbitales *s*, *p* y *d* pueden dar origen a la misma o a diferentes formas, pero estas combinaciones son las más comunes.

AUTOEVALUACIÓN 3.7A Sugiera una estructura en términos de orbitales híbridos para el BF_3.

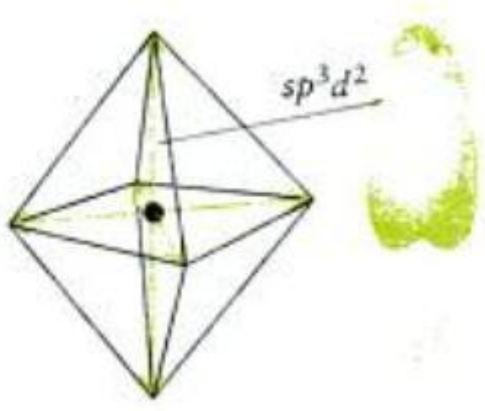
[*Respuesta:* tres enlaces σ formados a partir de orbitales híbridos B2sp^2 y de orbitales F2p_z en una disposición trigonal plana]

AUTOEVALUACIÓN 3.7B Sugiera una estructura en términos de orbitales híbridos para el dióxido de carbono, CO_2.

Algunos de los esquemas en el cuadro 3.2 incluyen orbitales *d*. Se utilizan orbitales *d* cuando un átomo central tiene que acomodar cinco o más pares de electrones, tal como en el PCl_5. Para explicar una geometría trigonal bipiramidal de cinco pares de electrones, se puede utilizar un orbital *d* así como orbitales *s* y *p* del átomo, como se expone el cuadro 3.2. Los cinco orbitales resultantes se denominan **orbitales híbridos sp^3d** (fig. 3.18). Se necesitan seis orbitales para acomodar seis pares de electrones alrededor de un átomo en un arreglo octaédrico, como en el SF_6 y XeF_4, y por lo tanto se necesitan utilizar dos orbitales *d* además de los orbitales *s* y *p* para formar **orbitales híbridos sp^3d^2** (fig. 3.19). Solo elementos del Periodo 3 y periodos posteriores tienen orbitales *d* que pueden ser utilizados para formar híbridos.

Hasta ahora, no se ha considerado si los átomos terminales, tales como los átomos de cloro en el PCl_5, están hibridados. Debido a que están enlazados solo con otro átomo, no se pueden utilizar ángulos de enlace para predecir un esquema de hibridación. Sin embargo, datos espectroscópicos y de cálculo sugieren que ambos orbitales *s* y *p* de los átomos terminales toman parte en la formación de enlaces y por lo tanto es razonable suponer que sus orbitales están hibridados. El modelo más simple es suponer que los tres pares solitarios y el par enlazante están dispuestos en forma tetraédrica y en consecuencia que los átomos de cloro se enlazan al átomo de fósforo mediante la utilización de los orbitales híbridos sp^3.

¿Qué ángulos de enlace son formados por los orbitales sp^3d^2?



Animación: Figure 3.19 Hibridization: sp^3d^2 orbitals

Enlace multimedia

FIGURA 3.19 Uno de los seis orbitales híbridos sp^3d^2, y sus seis direcciones, que pueden formarse cuando están disponibles los orbitales *d* y que necesitamos para reproducir un ordenamiento octaédrico de pares de electrones.

EJEMPLO 3.5 Ejercicio de muestra: asignación de un esquema de hibridación

¿Cuál es la hibridación del azufre en el SF_4?

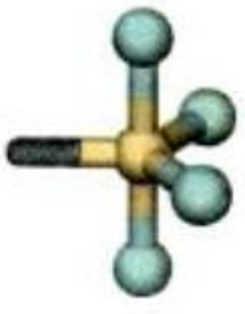
SOLUCIÓN

Paso 1 Dibujar la estructura de Lewis.

Paso 2 Determinar la geometría electrónica en torno al átomo central.

Trigonal bipiramidal

Paso 3 Describir la forma molecular.



Balancín

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

FIGURA 3.27 Las propiedades paramagnéticas del oxígeno son evidentes cuando el oxígeno líquido es vertido entre los polos de un imán. El líquido se adhiere al imán en lugar de fluir a través de él.

TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES

La teoría de Lewis del enlace químico fue brillante, pero fue poco más que conjeturas inspiradas por la perspicacia. Lewis no tuvo forma de saber por qué un par de electrones era tan importante para la formación de enlaces covalentes. La teoría del enlace de valencia explicó la importancia del par de electrones en términos de apareamiento de espines y proporcionó una base para calcular la distribución electrónica en las moléculas, pero no pudo explicar las propiedades de algunas moléculas. La teoría de orbitales moleculares, que también está basada en la mecánica cuántica y fue introducida a fines de la década de 1920 por Mulliken y Hund, ha probado ser la teoría más exitosa del enlace químico: se sobrepone a todas las deficiencias de la teoría de Lewis, y es más fácil de usar en los cálculos que la teoría del enlace de valencia.

3.9 Limitaciones de la teoría de Lewis

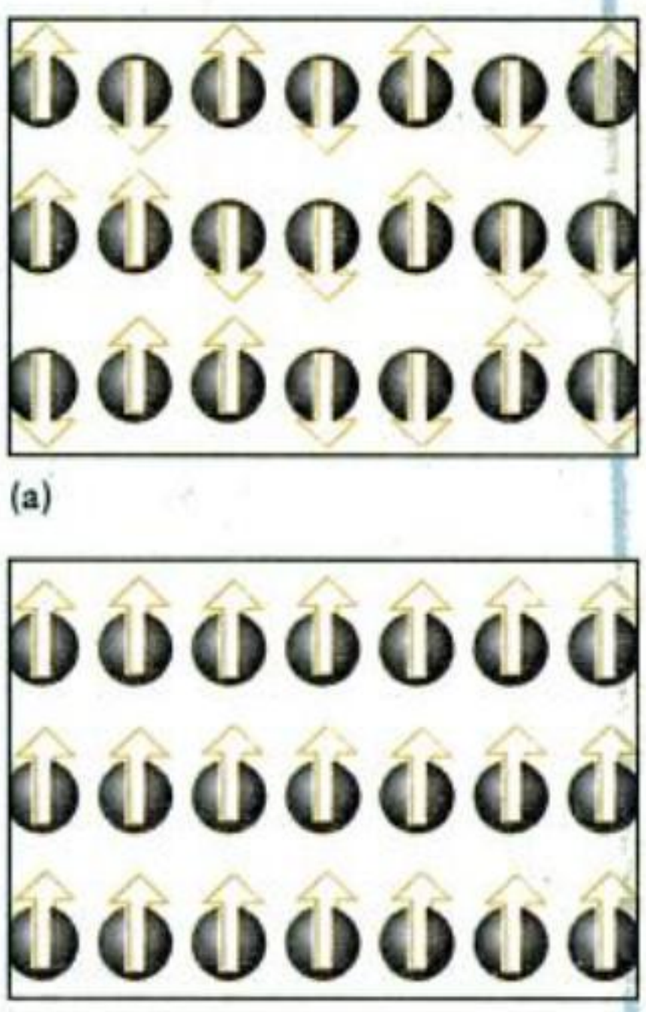
De acuerdo a las aproximaciones de Lewis y a la teoría del enlace de valencia, deberíamos poder describir el enlace en el O_2 como $\ddot{O}=\ddot{O}$ con todos los electrones apareados. Sin embargo, el oxígeno es un gas paramagnético (fig. 3.27 y recuadro 3.2) y el paramag-

RECUADRO 3.2 ¿CÓMO CONOCER... QUE LOS ELECTRONES NO ESTÁN APAREADOS?

Los materiales más comunes son *diamagnéticos*, lo cual significa que una muestra del material tiende a moverse hacia afuera de un campo magnético. El efecto es bastante pequeño, pero puede detectarse colgando una muestra larga y delgada del plato de una balanza y dejándolo situarse entre los polos de un electroimán. Esta disposición, que en un tiempo fue la principal técnica empleada para medir las propiedades magnéticas de las muestras, se llama *balanza Gouy*. Cuando se enciende el electroimán, una muestra diamagnética tiende a moverse hacia arriba, fuera del campo, por lo que parece pesar menos que en ausencia del campo. El diamagnetismo surge del efecto del campo magnético sobre los electrones en la molécula: el campo fuerza a los electrones a circular a través del armazón nuclear. Debido a que los electrones son partículas cargadas, esta circulación corresponde a una corriente eléctrica que circula dentro de la molécula. Esa corriente da origen a su propio campo magnético, que se opone al campo aplicado. La muestra tiende a moverse hacia fuera del campo de forma tal de minimizar su campo opuesto. La técnica moderna para medir las propiedades magnéticas es utilizar un *dispositivo superconductor de interferencia cuántica* (un SQUID), que es altamente sensible a pequeños campos magnéticos y puede hacer mediciones muy precisas sobre muestras pequeñas.

Los compuestos con electrones no apareados son *paramagnéticos*. Éstos tienden a moverse hacia el campo magnético y pueden identificarse debido a que parecen pesar más en una balanza de Gouy cuando se aplica un campo magnético que cuando éste está ausente. El paramagnetismo surge de los espines de los electrones, los cuales se comportan como pequeñas barras magnéticas que tienden a alinearse con el campo aplicado. Mientras más se puedan alinear de esta forma, mayor es el descenso de energía y más fuerte es la tendencia de la muestra a moverse hacia el campo aplicado. El oxígeno es una sustancia paramagnética debido a que tiene dos electrones desapareados: esta propiedad se utiliza para detectar la concentración de oxígeno en las incubadoras. Todos los radicales son paramagnéticos. Muchos componentes de los elementos del bloque *d* son paramagnéticos debido a que tienen diversos números de electrones *d* desapareados.

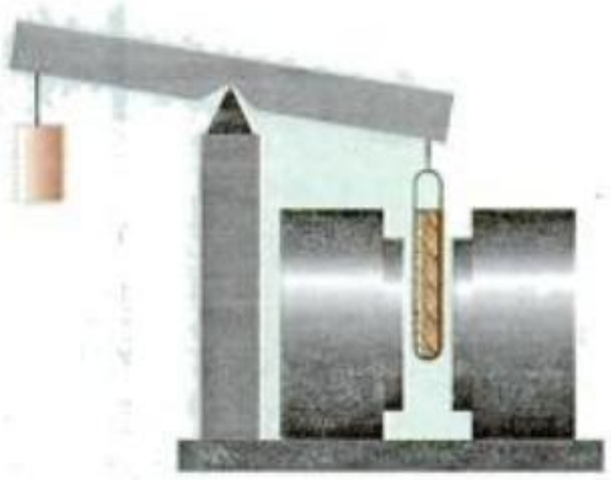
Para información acerca del *ferromagnetismo*, véase el capítulo 16.



(a)

(b)

(a) En un campo magnético, los espines de los electrones tanto en las sustancias paramagnéticas como ferromagnéticas están alineados. (b) Los espines de los electrones en una sustancia paramagnética retornan a su orientación aleatoria después de que se elimina el campo magnético. Sin embargo, los espines de los electrones en una sustancia ferromagnética permanecen alineados después de que se elimina un campo magnético.



La balanza de Gouy se utiliza para observar el carácter magnético de una muestra al detectar la extensión en la cual es atraída o alejada de un campo magnético.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Los cálculos detallados dan como resultado el diagrama de niveles de energía mostrado en la figura 3.34 (recuadro 3.3). Existen algunas pequeñas diferencias en el orden de los niveles de energía de molécula a molécula. Las energías relativas de los orbitales enlazantes σ_{2p} y π_{2p}, por ejemplo, están intercambiadas tanto para el O_2 como para el F_2 comparadas con sus energías para los otros elementos del Periodo 2 (fig. 3.35). El orden de los niveles de energía es fácil de entender en estas dos moléculas, debido a que la superposición extremo con extremo de los orbitales 2*p* (para dar orbitales σ_{2p} y σ_{2p}^*) es más efectiva que la superposición lado por lado (para dar π_{2p} y π_{2p}^*). Las diferencias en el ordenamiento de los niveles de

RECUADRO 3.3 ¿CÓMO CONOCER... LAS ENERGÍAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES?

Las energías de los orbitales se calculan hoy en día resolviendo la ecuación de Schrödinger con software de computadoras. El software comercial disponible es ahora tan refinado que esta técnica puede ser tan fácil como tipear el nombre de la molécula o dibujarla en la pantalla. Pero estos valores son teóricos. ¿Cómo se verifican las energías de los orbitales *experimentalmente*?

Uno de los métodos más directos es la *espectroscopia fotoelectrónica* (PES), una adaptación del efecto fotoeléctrico (sección 1.2). El espectrómetro fotoeléctrico (véase ilustración abajo) contiene una fuente de radiación de onda corta de alta frecuencia. La radiación que se emplea más a menudo para moléculas, es ultravioleta y los rayos X se utilizan para explorar orbitales enterrados en lo profundo del interior de los sólidos. Los fotones en ambos rangos de frecuencias tienen tanta energía que pueden eyectar electrones de los orbitales moleculares que ocupan.

Supongamos que la frecuencia de la radiación es ν (nu), por lo que cada fotón tiene una energía $h\nu$. Un electrón que ocupa un orbital molecular se sitúa a una energía $E_{orbital}$ por debajo del cero de energía (correspondiente a un electrón extraído y alejado de la molécula). Un fotón que colisiona con el electrón puede eyectarlo de la molécula si el fotón puede abastecer al menos toda esa energía. Por lo tanto, la energía restante del fotón, $h\nu - E_{orbital}$, aparece como la energía cinética, E_K, del electrón eyectado:

$$h\nu - E_{orbital} = E_K$$

Conocemos a n, la frecuencia de la radiación utilizada para bombardear las moléculas; por lo tanto, si pudiéramos medir la energía cinética de los electrones eyectados, E_K, podríamos resolver esta expresión para hallar la energía del orbital, $E_{orbital}$.

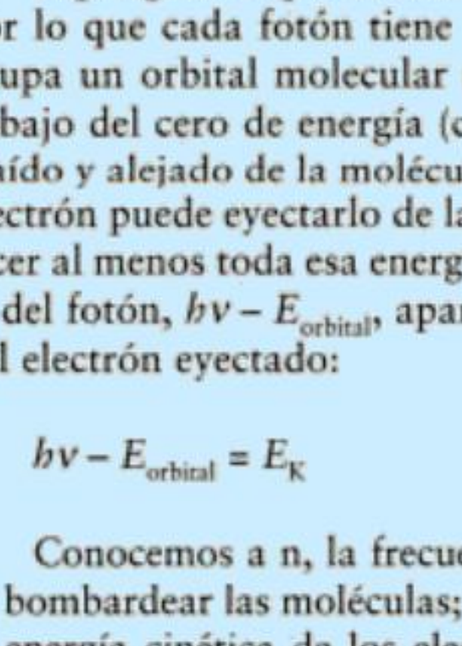
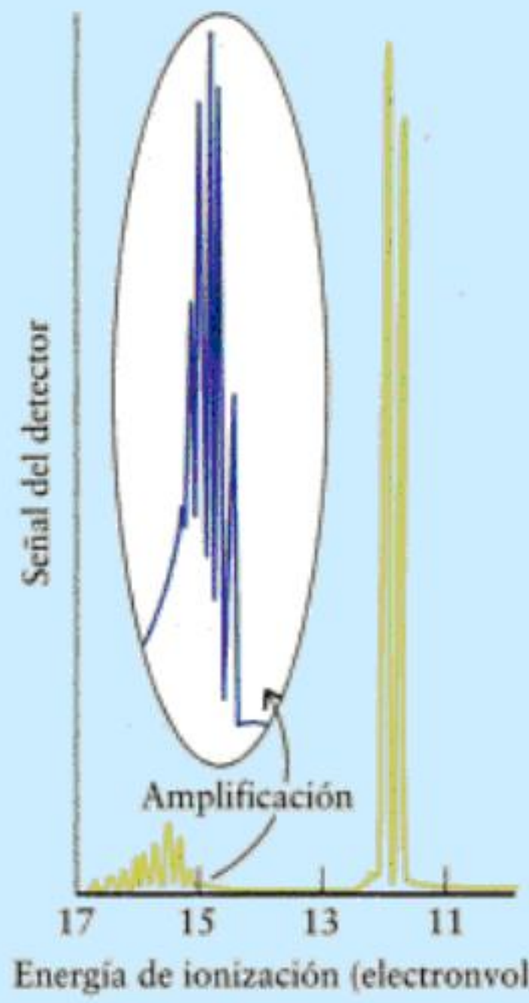


Diagrama de un espectrómetro fotoelectrónico



El espectro fotoelectrónico del nitrógeno tiene varios picos, un patrón que indica que los electrones pueden hallarse en diversos estados energéticos en la molécula. Cada grupo principal de líneas corresponde a la energía de un orbital molecular. La "estructura delgada" adicional sobre algunos grupos de líneas se debe a la excitación de la vibración molecular cuando es expelido un electrón.

La energía cinética de un electrón eyectado depende de su velocidad, v, debido a que $E_K = 1/2\ m_e v^2$ (sección A). Un espectrómetro fotoeléctrico actúa como un espectrómetro de masas en cuanto mide v de los electrones justo como un espectrómetro de masas puede hacerlo con los iones, como vimos en la sección B. En este método, los electrones pasan a través de una región de campo magnético o eléctrico, que desvía su camino. A medida que se cambia la fuerza del campo, los caminos de los electrones cambian, también, hasta que caen en un detector y generan una señal. A partir de la fuerza del campo requerido para obtener una señal, se puede determinar la velocidad de los electrones eyectados de un orbital dado. A partir de la velocidad es posible calcular la energía cinética de los electrones y por lo tanto obtener la energía de los orbitales de los cuales provienen.

El *espectro fotoelectrónico* del nitrógeno se muestra en la ilustración. Hay varios picos, correspondientes a los electrones que son eyectados de orbitales de diferente energía. Un análisis detallado muestra que el espectro es un buen retrato de la estructura cualitativa (como se muestra en **45**).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

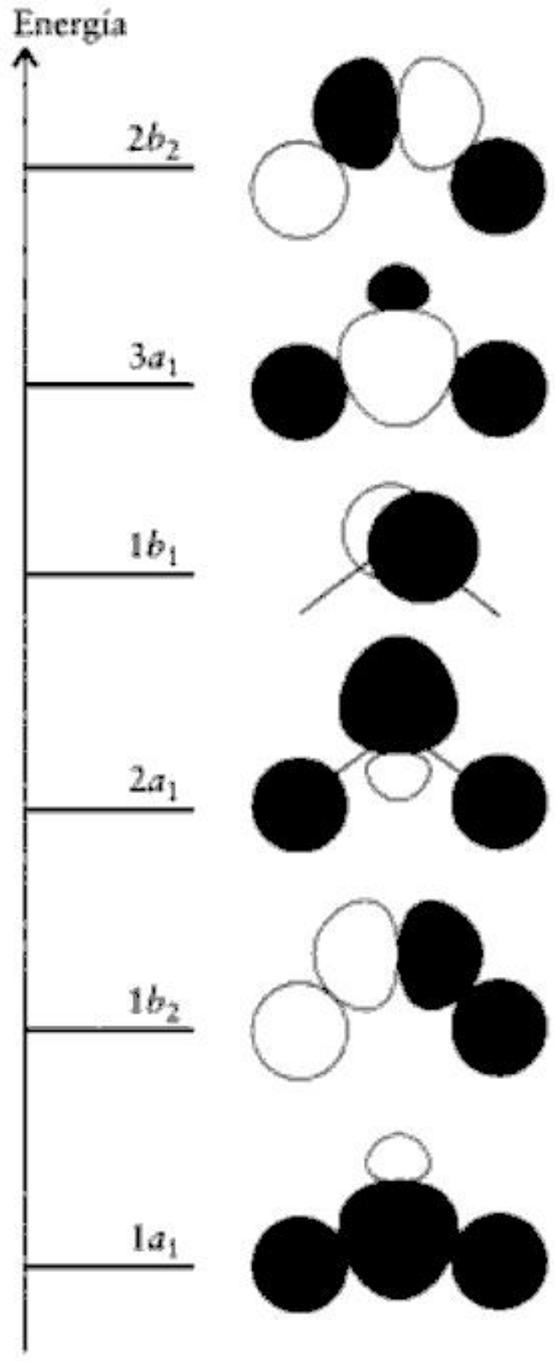


FIGURA 3.38 Un diagrama esquemático de los orbitales moleculares del H_2O. Los orbitales están marcados de acuerdo con la notación convencional para moléculas triatómicas angulares. Los orbitales se vuelven progresivamente más antienlazantes ($1a_1$, enlazante; $2b_2$, antienlazante). El orbital $1b_1$ es no enlazante, debido a que esto está compuesto de un orbital ($O2p_x$) que no se superpone con ninguno de los átomos de hidrógeno.

3.13 Orbitales en moléculas poliatómicas

La teoría de orbitales moleculares de moléculas poliatómicas sigue los mismos principios que los delineados para las moléculas diatómicas, pero los orbitales moleculares se distribuyen sobre *todos* los átomos en la molécula. Un par de electrones en un orbital enlazante ayuda a unir la molécula *entera*, no solo un par individual de átomos. Se pueden estudiar experimentalmente las energías de los orbitales moleculares en las moléculas poliatómicas mediante la utilización de espectroscopia ultravioleta o visible (véase técnica 2, a continuación en este capítulo).

La descripción del enlace en las moléculas poliatómicas puede ser bastante compleja. Sin embargo, se puede ilustrar cualitativamente cómo usar la teoría de orbitales moleculares para describir el enlace en una de las más simples pero más importantes moléculas poliatómicas, el agua. Una molécula de agua tiene seis orbitales atómicos (uno O2*s*, tres O2*p* y dos H1*s*). Estos seis orbitales se usan para construir seis orbitales moleculares en los cuales el grado de carácter enlazante neto está relacionado con el número de nodos internucleares (fig. 3.38). El orbital nuclear sin nodos entre los átomos adyacentes es completamente enlazante y, cuando está ocupado, contribuye a mantener todos los átomos juntos; el que tiene un nodo entre todos los pares de átomos vecinos es completamente antienlazante y si está ocupado contribuye a alejar todos los átomos. Hay ocho electrones para acomodar: seis son proporcionados por el átomo de O y cada átomo de H proporciona uno. Dos electrones en el orbital más enlazante, de menor energía atrae los tres átomos juntos. Dos electrones en el orbital compuesto puramente del orbital $O2p_x$ (donde x se extiende perpendicular al plano de la molécula) están localizados completamente sobre el átomo de oxígeno y no contribuyen directamente al enlace. Un orbital como éste, que cuando está ocupado no contribuye ni al orbital enlazante ni al antienlazante, es clasificado como **orbital no enlazante**. En algunos casos, un orbital no enlazante es un solo orbital atómico; en otros, puede consistir de una combinación lineal de orbitales atómicos sobre átomos que no son vecinos y por lo tanto se superponen en una extensión despreciable.

Otra molécula poliatómica importante es el benceno, C_6H_6, el padre de los compuestos aromáticos. En la descripción del orbital molecular (MO) del benceno, los treinta orbitales C2*s*, C2*p* y H1*s* contribuyen a orbitales moleculares diseminados sobre los doce átomos (seis C más seis H). Los orbitales en el plano del anillo (los orbitales C2*s*, $C2p_x$ y $C2p_y$ sobre cada átomo de carbono y los seis orbitales H1*s*) forman orbitales σ deslocalizados que unen los átomos de C entre sí y los átomos de H a los átomos de C. Los orbitales $C2p_z$, que son perpendiculares al anillo, contribuyen a deslocalizar los orbitales π que se esparcen alrededor de todo el anillo. Sin embargo, los químicos (excepto los que llevan a cabo cálculos detallados, quienes usan un esquema MO puro) comúnmente mezclan descripciones MO y de enlace de valencia cuando analizan moléculas orgánicas. El lenguaje de la hibridación y la superposición de orbitales es muy conveniente para la descripción de los enlaces σ, y los químicos suelen expresar el esqueleto σ de las moléculas en términos VB. En consecuencia, ellos piensan al esqueleto σ del benceno como formado por la superposición de los orbitales híbridos sp^2 de átomos vecinos. Por otra parte, como la deslocalización es una característica importante del componente enlazante π de los enlaces dobles, como en —C=C—C=C—C=C—, ellos tratan tales enlaces π en términos de la teoría de MO. Trataremos de hacer lo mismo.

Primero, la parte VB de la descripción del benceno. Cada átomo de C está hibridado sp^2, con un electrón en cada orbital híbrido. Cada átomo de C tiene un orbital *p* perpendicular al plano definido por los orbitales híbridos y contiene un electrón. La configuración electrónica de cada átomo de carbono hibridado y promovido es en consecuencia $[He]h_1^1h_2^1h_3^12p_z^1$, donde *h* representa los tres híbridos sp^2 y *z* el eje perpendicular al anillo. Los orbitales híbridos sp^2 sobre cada átomo de C se superponen para formar enlaces σ con orbitales similares sobre los dos átomos de C vecinos, formando el ángulo interno de 120° del hexágono benceno. El tercero, el orbital híbrido sp^2 que apunta hacia fuera sobre cada átomo de C forma un enlace σ con un átomo de hidrógeno. El esqueleto σ resultante es el mismo que el ilustrado en la figura 3.22.

Segundo, la parte de orbitales moleculares de la descripción. A partir de los seis orbitales $C2p_z$, formamos seis orbitales π deslocalizados: sus formas y sus energías se muestran en las figuras 3.39 y 3.40 respectivamente. El carácter de los orbitales cambia de ne-

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

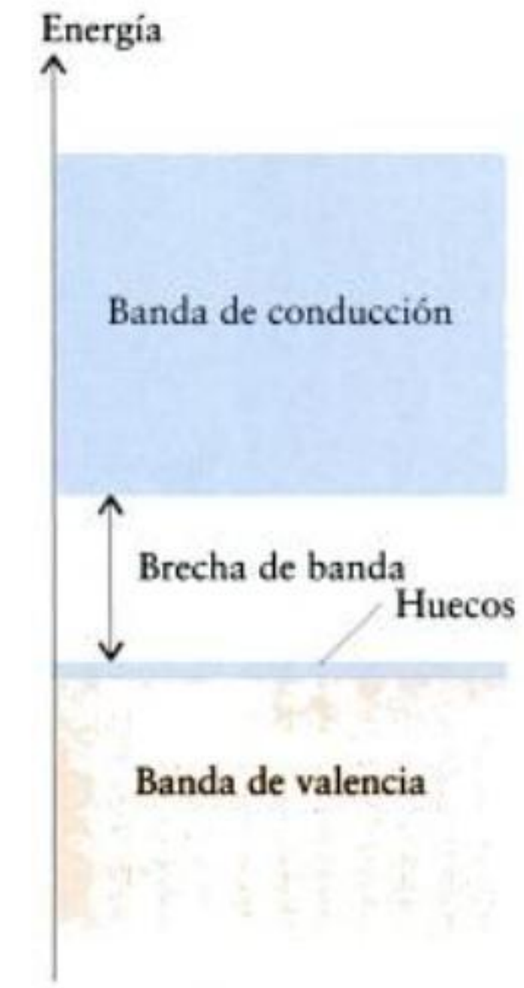


FIGURA 3.46 En un semiconductor tipo-p, los átomos contaminantes pobres en electrones sustraen efectivamente electrones de la banda de valencia, y los "huecos" que resultan (banda azul en la parte superior de la banda de valencia) permiten a los electrones restantes volverse móviles y conducir electricidad a través de la banda de valencia.

cargados negativamente. Cuando el silicio (Grupo 14/IV) es mezclado con indio (Grupo 13/III) en lugar de arsénico, el sólido tiene menos electrones de valencia que el silicio puro; por lo tanto el enlace de valencia no está completamente lleno (fig. 3.46). Se dice que el enlace de valencia ahora contiene "huecos". Debido a que la banda de valencia no está completamente llena, ha sido convertida en una banda conductora y la corriente eléctrica puede fluir. Este tipo de semiconductor se denomina un **semiconductor tipo p**, porque la ausencia de electrones cargados negativamente es equivalente a la presencia de huecos cargados positivamente. Los sólidos dopados son completamente neutros eléctricamente, debido a que el núcleo de los átomos contaminantes tienen una carga que corresponde al número de sus electrones.

Los dispositivos electrónicos en estado sólido, como diodos, transistores y circuitos integrados, contienen **uniones p-n** en las cuales un semiconductor tipo p está en contacto con un semiconductor tipo n (fig. 3.47).

AUTOEVALUACIÓN 3.11A ¿Qué tipo de semiconductor es el germanio contaminado con arsénico?

[*Respuesta*: tipo n]

AUTOEVALUACIÓN 3.11B ¿Qué tipo de semiconductor es el antimonio contaminado con estaño?

El enlace en los sólidos puede ser descrito en términos de bandas de orbitales moleculares. En los metales, las bandas de conducción son orbitales incompletamente llenos que permiten a los electrones fluir. En los aislantes, las bandas de valencia están llenas y la gran brecha de banda impide la promoción de electrones hasta los orbitales vacíos. En los semiconductores, los niveles vacíos están cercanos energéticamente a los niveles llenos.

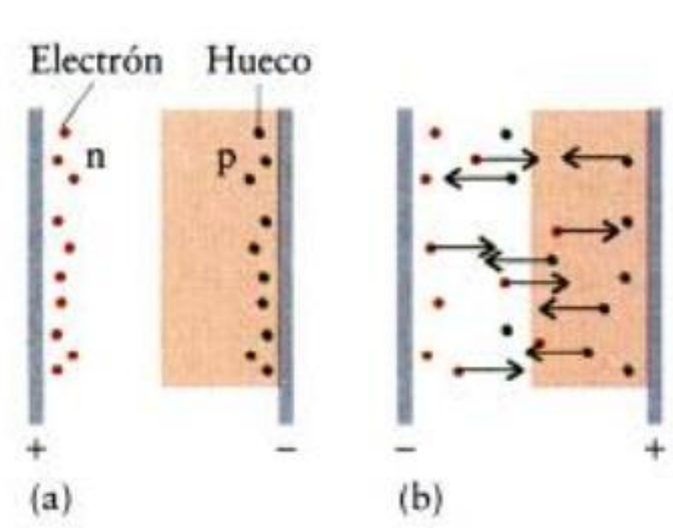


FIGURA 3.47 La estructura de una unión p-n permite que una corriente eléctrica fluya en una sola dirección. (a) En la polarización inversa, el electrodo negativo se conecta al semiconductor de tipo p. Los huecos en el semiconductor de tipo p son atraídos al electrodo negativo, los electrones en el semiconductor de tipo n son atraídos al electrodo positivo, y la corriente no fluye. (b) En la polarización directa, los electrodos se invierten para permitir que los transportadores de carga se regeneren. El electrodo negativo se conecta al semiconductor de tipo n y, como resultado, los electrones fluyen desde el semiconductor de tipo n a través del semiconductor de tipo *p* hacia el electrodo positivo.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Explicar los fundamentos del modelo VSEPR de enlace en términos de repulsión entre electrones (sección 3.1).

❑ 2 Usar el modelo VSEPR para predecir la disposición de electrones y la forma de una molécula o ión poliatómico a partir de su fórmula (herramienta 3.1 y ejemplos 3.1, 3.2, y 3.3).

❑ 3 Predecir el carácter polar de una molécula (ejemplo 3.4).

❑ 4 Dar cuenta de la estructura de una molécula en términos de orbitales híbridos y enlaces σ y π (ejemplo 3.5).

❑ 5 Construir e interpretar un diagrama de niveles de energía de un orbital molecular para una especie diatómica homonuclear (secciones 3.9 y 3.10).

❑ 6 Deducir las configuraciones electrónicas del estado fundamental de las moléculas diatómicas del Periodo 2 (herramienta 3.2 y ejemplo 3.7).

❑ 7 Utilizar la teoría de orbitales moleculares para describir el enlace en moléculas poliatómicas tales como la molécula de benceno (sección 3.13).

❑ 8 Utilizar la teoría de orbitales moleculares para dar cuenta de las diferencias entre metales, aislantes y semiconductores (sección 3.14).

EJERCICIOS

Los ejercicios marcados con C *requieren cálculo integral*

Las formas de moléculas e iones

3.1 (a) ¿Cuál es la forma de una molécula de cloruro de tionil $SOCl_2$? El azufre es el átomo central. (b) ¿Cuántos ángulos de enlace OSCl diferentes hay en esta molécula? (c) ¿Qué valores se esperan para los ángulos de enlace OSCl y ClSCl?

3.2 (a) ¿Cuál es la forma del ión ClO_3^-? (b) ¿Qué valores se esperan para los ángulos de enlace OClO?

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

3.75 La borazina, $B_3N_3H_6$, un compuesto que ha sido denominado "benceno inorgánico" debido a su estructura hexagonal similar (pero con la alternación de átomos de B y N en lugar de átomos de C), es la base de una extensa clase de compuestos de nitrógeno y boro. Escriba su estructura de Lewis y prediga la composición de los orbitales híbridos utilizados por cada átomo de N y B.

3.76 Dado que el carbono tiene una valencia de cuatro en casi todos sus compuestos y puede formar cadenas y anillos de átomos de C, (a) dibuje dos de las tres posibles estructuras del C_3H_4; (b) determine todos los ángulos de enlace en cada estructura; (c) determine la hibridación de cada átomo de carbono en las dos estructuras; (d) determine si las dos estructuras son estructuras de resonancia y explique su razonamiento.

3.77 (a) Dibuje una estructura de Lewis para cada una de las siguientes especies: CH_3^+; CH_4; CH_3^-; CH_2; CH_2^{2+}; CH_2^{2-}. (b) Identifique cada una como un radical o no. (c) Califíquelos en orden de ángulos de enlace HCH crecientes. Explique sus elecciones.

3.78 Considere las moléculas H_2CCH_2, H_2CCCH_2 y H_2CCCCH_2. (a) Dibuje las estructuras de Lewis para estas moléculas. (b) ¿Cuál es la hibridación en cada átomo de C? (c)¿Qué tipo de enlace conecta los átomos de carbono (simple, doble, etc.)? (d) ¿Cuáles son los ángulos HCH, CCH y CCC en estas moléculas? (e) ¿Todos los átomos de hidrógeno se sitúan en el mismo plano? (f) Una fórmula generalizada para moléculas de este tipo es $H_2C(C)_xCH_2$, donde x es 0, 1, 2, etc. ¿Qué puede decirse, si hay algo que decir, acerca de la orientación relativa de los átomos de H en los extremos de la cadena como una función de *x*?

3.79 El acetileno (etino), C_2H_2, puede polimerizarse. (a) Dibuje la estructura de Lewis para el acetileno y dibuje una estructura de Lewis para el polímero que resulta cuando el acetileno está polimerizado. El polímero tiene una fórmula $(CH)_n$ donde *n* es grande. (b) Considere los polímeros poliacetileno y polietileno. El último tiene la fórmula $(CH_2)_n$ y es un material aislante (el envoltorio plástico está hecho de polietileno), mientras que el poliacetileno es un material de color oscuro que puede conducir la electricidad cuando se lo trata apropiadamente. Sobre la base de una respuesta a la parte (a), sugiera una explicación para la diferencia en los dos polímeros.

3.80 Las moléculas de colorante son de importancia comercial debido a que están intensamente coloreadas. La mayoría de las moléculas de colorante poseen muchos enlaces múltiples y a menudo son aromáticas. ¿Por qué esto es importante para las propiedades de las moléculas de colorante?

3.81 Trate el sistema π de una molécula de colorante compuesta de una cadena de carbono conjugada de *N* átomos de carbono como una caja de longitud *NR*, donde *R* es la longitud de enlace C—C promedio. Dado que cada átomo de C contribuye con un electrón y que cada estado de la caja puede acomodar dos electrones, derive una expresión para la longitud de onda de la luz absorbida por la transición de menor energía. ¿Debería incrementar o disminuir el número de átomos de carbono en la cadena para cambiar la longitud de onda a valores más largos? Remítase a la técnica 2, que viene a continuación de estos ejercicios.

3.82 Muestre que una molécula con configuración π^4 tiene una distribución electrónica cilíndricamente simétrica. *Sugerencia*: Tome los orbitales p como iguales a *xf* e *yf*, donde *f* es una función que es independiente de *x* e *y*.

3.83 Además de formar enlaces de tipo σ y π similares a los orbitales *p*, los orbitales *d* pueden superponerse para formar enlaces δ. (a) Dibuje diagramas de superposición que muestren tres formas diferentes en las cuales los orbitales *d* pueden combinarse para formar enlaces. (b) Ubique los tres tipos de enlaces *d-d* –σ, π y δ– en el orden del más fuerte al más débil.

3.84 Un orbital *s* y un orbital *p* sobre átomos diferentes pueden superponerse para formar orbitales moleculares. Una de estas interacciones forma un orbital σ enlazante y el otro es no enlazante. Dibuje los diagramas para representar los dos tipos de superposición de orbitales que dan origen a los orbitales s enlazantes y no enlazantes.

3.85 (a) Describa los cambios en el enlace que ocurrirían en el benceno si se removieran dos electrones del HOMO (orbital molecular más alto ocupado). Esta remoción correspondería a la oxidación de benceno a $C_6H_6^{2+}$. (b) Describa los cambios en el enlace que se producirían si se agregaran al LUMO (orbital molecular más bajo desocupado). Esta adición correspondería a una reducción del benceno de dos electrones a $C_6H_6^{2-}$. ¿Espera que estos iones sean diamagnéticos o paramagnéticos?

3.86 (a) Confirme, empleando trigonometría, que los dipolos de los tres enlaces en una molécula trigonal piramidal AB_3 no se cancelan, y originan una molécula polar. (b) Muestre que los dipolos de los cuatro enlaces en una molécula tetraédrica AB_4 se cancelan y la molécula es no polar.

3.87 La bencina, C_6H_4, es una molécula altamente reactiva que se detecta solamente a bajas temperaturas. Está emparentada con el benceno en cuanto a que posee un anillo de átomos de carbono de seis miembros; pero, en lugar de tres enlaces dobles, normalmente se dibuja la estructura con dos enlaces dobles y un enlace triple. (a) Dibuje una estructura de Lewis de la molécula de bencina. Indique en la estructura la hibridación en cada átomo de carbono. (b) En base a su comprensión de los enlaces, explique por qué esta molécula puede ser altamente reactiva.

3.88 Una técnica importante para determinar las estructuras de los compuestos químicos es la difracción de rayos x. Mediante el análisis cuidadoso de la información, podemos determinar las posiciones relativas de los átomos en una red cristalina. A partir de esta información, podemos calcular las distancias y ángulos de enlace. (a) Vaya a la literatura química y encuentre al menos dos publicaciones que contengan información acerca de la difracción de rayos x para las longitudes de enlace S—O y los ángulos de enlace OSO en una sal que contenga el ión sulfato, SO_4^{2-}. Numerosas publicaciones, como *Acta Crystallographica*, comunican periódicamente información estructural. Su profesor puede sugerir otras publicaciones que podrían ser buenas fuentes de información estructural. Asegúrese de tomar apuntes de la cita bibliográfica completa (autores, título de la publicación, año, volumen y páginas), incluyendo la fórmula del compuesto. (b) ¿Cuál es el error, dado en términos de desviación estándar, asociado con cada número? En los diagramas estructurales estándar, la desviación estándar para los últimos lugares informados se darán entre paréntesis a continuación del número. Por ejemplo, un valor de 249,2(1) pm será de 249,2 pm con la desviación estándar de 0,1 pm (*Nota:* la mayor parte de la información estructural se consigue en ängströms, Å, más que en picometros, con 1 Å = 100 pm.) (c) Las diferencias en los números experimentales que son menores a tres veces la desviación estándar no se consideran estadísticamente significativos. Según este criterio, ¿son las

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

4

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES

¿Cuáles son las ideas principales? Todos los gases se comportan de manera similar, de modo que el mismo conjunto de ecuaciones puede ser usado para predecir su comportamiento. Estas ecuaciones se explican en términos de un modelo de un gas en el cual las moléculas están en incesante movimiento aleatorio y también tan separadas que no interactúan unas con otras.

¿Por qué necesitamos saber esto? En los primeros tres capítulos investigamos la naturaleza de los átomos, moléculas e iones. La materia masiva está compuesta por inmensas cantidades de estas partículas, y es necesario examinar las propiedades de la materia masiva para ver cómo estas propiedades surgen del comportamiento de las partículas constitutivas. Los gases son el estado más simple de la materia y por lo tanto las relaciones entre las propiedades de las moléculas individuales y las de una masa gaseosa son relativamente fáciles de identificar. En capítulos posteriores, estos conceptos serán usados para estudiar la termodinámica, el equilibrio y las velocidades de las reacciones químicas.

¿Qué conocimientos previos necesitamos? Necesitamos estar familiarizados con las unidades SI (apéndice 1B) y los conceptos de fuerza y energía (sección A). Este capítulo desarrolla las técnicas de estequiometría de la reacción (sección L) ampliándolas a los gases.

NATURALEZA DE LOS GASES
4.1 Observaciones sobre los gases
4.2 Presión
4.3 Unidades de presión alternativas

LEYES DE LOS GASES
4.4 Ley de Boyle
4.5 Ley de Charles
4.6 Principio de Avogadro
4.7 Ley de los gases ideales
4.8 Aplicaciones de la ley de los gases ideales
4.9 Densidad de los gases
4.10 Estequiometría de los gases en las reacciones químicas
4.11 Mezclas de gases

MOVIMIENTO MOLECULAR
4.12 Difusión y efusión
4.13 Modelo cinético de los gases
4.14 Distribución de velocidades de Maxwell

IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES: GASES REALES
4.15 Desviaciones de la idealidad
4.16 Licuefacción de los gases
4.17 Ecuaciones de estado de los gases reales

La atmósfera es una preciosa capa de gas retenida por la gravedad sobre la superficie de la Tierra. La mitad de la masa de la atmósfera está debajo de una altitud de 5,5 km. Si miráramos desde un punto desde el cual la Tierra parecen ser del tamaño de una pelota de básquetbol, la atmósfera parecería ser solamente de 1 mm de espesor (fig. 4.1) Pero esta capa tan delgada y delicada es esencial para la vida: nos protege de la radiación solar nociva y nos proporciona las sustancias necesarias para la vida, tales como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y agua.

Los gases de la atmósfera no son los únicos gases con que podemos encontrarnos. Once elementos son gases en condiciones normales (fig. 4.2). También lo son muchos compuestos con bajas masas molares, tales como dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno y compuestos orgánicos como el metano, CH_4, del gas natural y el propano, C_3H_8, combustible que se lleva para acampar. Todas las sustancias que son gases a temperaturas corrien-

FIGURA 4.1 La delicada película de la atmósfera de la Tierra vista desde el espacio.

FIGURA 4.2 Los 11 elementos que son gases en condiciones normales. Nótese que están ubicados hacia la zona superior derecha de la tabla periódica.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

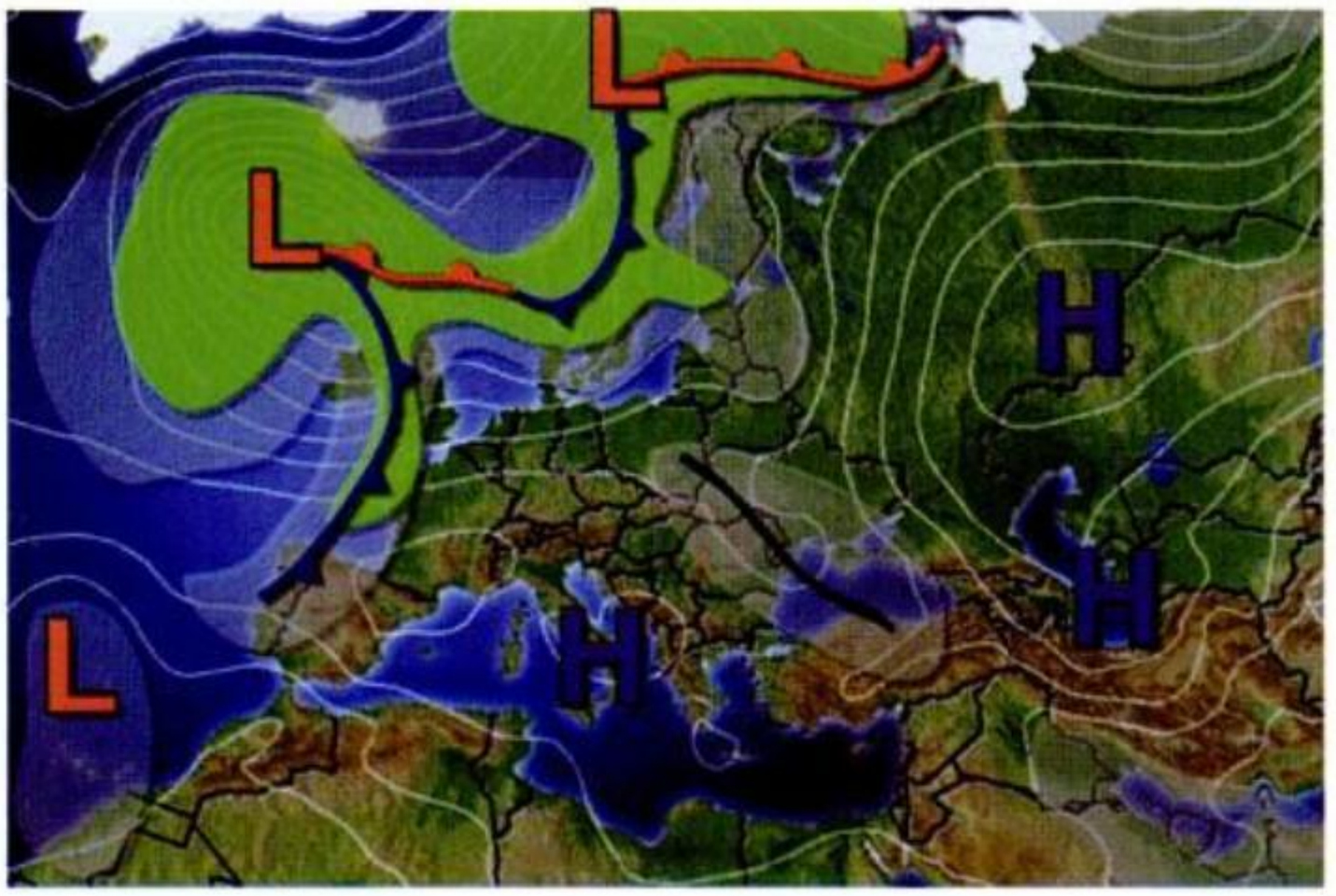


FIGURA 4.6 Mapa meteorológico típico de Europa y el Atlántico Norte. Las curvas cerradas se llaman isobaras y son curvas de presión atmosférica constante. Las regiones de baja presión (L) se llaman ciclones y las regiones de alta presión (H) se llaman anticiclones.

La altura de la columna de mercurio es de alrededor de 760 mm en un barómetro en un típico día a nivel del mar, que, como se vio en el ejemplo 4.1, corresponde a 101 kPa. Esta presión puede ser expresada como de 760 mmHg. Sin embargo, la unidad de 1 mmHg ha sido ampliamente reemplazada por la unidad Torr (denominada así por Torricelli), con 1 Torr = 1 mmHg, de modo que la presión atmosférica normal a nivel del mar es de alrededor de 760 Torr. Como generalmente tratamos con sustancias cerca de la presión atmosférica, es a menudo conveniente usar la unidad **atmósfera** (atm), donde exactamente 1 atm = 760 Torr. Las relaciones *exactas* entre pascales y atmósferas y entre Torr y atmósferas son

El nombre de la unidad, como todos los nombres derivados de los nombres de personas, tiene una letra inicial minúscula, torr; el símbolo para la unidad es Torr (T mayúscula).

$$1 \text{ atm} = 1{,}013\,25 \times 10^5 \text{ Pa} \qquad 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$$

Las unidades mmHg y Torr no son *exactamente* la misma. Exactamente 1 Torr = (1/760) atm; 1 mmHg es la presión que ejerce una columna de mercurio de 1 mm de alto en un campo gravitatorio particular y a una temperatura determinada. En la práctica, las unidades son intercambiables, pero Torr es ahora la preferida.

La presión atmosférica varía con la altitud y el clima. La presión de la atmósfera a la altura de crucero de un avión comercial (10 km) es tan solo de 200 Torr; por ese motivo las cabinas de los aviones deben ser presurizadas. Una región de muy baja presión atmosférica, tal como un área de baja presión en el mapa metereológico de la figura 4.6, tiene típicamente una presión de alrededor de 0,98 atm a nivel del mar. La presión en el ojo de un huracán puede bajar a 0,90 atm. Una región típica de alta presión está a aproximadamente 1,03 atm. La definición de 1 atm en términos de pascales es numéricamente inconveniente y por eso los científicos también usan una unidad llamada **bar**.

El nombre *bar* deriva de la palabra griega para "pesado".

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Esta relación es exacta e implica que 1 bar es casi 1% menor que 1 atm (específicamente, 1 atm = 1,013 25 bar).

Las unidades para expresar la presión son el Torr, la atmósfera y el pascal (unidad SI). Las unidades de presión pueden convertirse usando la información del cuadro 4.1.

AUTOEVALUACIÓN 4.3A Exprese en atmósferas una presión de 500, Torr.

[***Respuesta:*** 0,658 atm]

AUTOEVALUACIÓN 4.3B La presión atmosférica era de 630, Torr en cierto día en Denver (Colorado). Exprese esta presión en pascales.

LEYES DE LOS GASES

El conjunto de las propiedades de los gases, particularmente la variación de la presión con el volumen y la temperatura, se conocen como las "leyes de los gases". La primera medición fidedigna de las propiedades de los gases la hizo el científico angloirlandés Roberto

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

FIGURA 4.14 Volúmenes molares (en litros por mol) de varios gases a 0 °C y 1 atm. Los valores son todos muy similares y próximos al volumen molar de un gas ideal en estas condiciones, 22.41 L·mol^{-1} (sección 4.8).

4.6 Principio de Avogadro

Una tercera contribución a la compresión de los gases la hizo el científico Italiano Amedeo Avogadro, cuyo trabajo ayudó a los científicos a aceptar la realidad de los átomos. El **volumen molar**, V_m, de una sustancia –de cualquier sustancia, no solamente un gas– es el volumen ocupado por un mol de moléculas. Específicamente, si V es el volumen de una muestra y n es la cantidad (en moles) de moléculas que la muestra contiene, entonces el volumen molar es

$$V_m = \frac{V}{n} \qquad (7)^*$$

La figura 4.14 presenta algunas mediciones de los volúmenes molares de los gases a la misma presión y temperatura. Vemos que todos los volúmenes molares son muy similares. Tales resultados sugieren que, *bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, un número determinado de moléculas de gas ocupan el mismo volumen independientemente de su identidad química*. Esta observación se conoce ahora como **principio de Avogadro**.

El *principio* de Avogadro es algo más que una ley, porque no se basa solo en la observación sino también en un modelo de materia; a saber, que materia consiste de moléculas.

De la definición de volumen molar se tiene que

$$V = nV_m \qquad (8)$$

Esta ecuación indica que si se duplica el número de moles de moléculas, a temperatura y presión constantes, se duplica el volumen que ocupa un gas. Tal comportamiento es compatible con nuestro modelo de gases. En nuestro modelo, las moléculas del gas están en constante movimiento y chocan contra las paredes de su recipiente. Para mantener la presión constante, cuanto más moléculas se agregan, el tamaño del recipiente debe aumentar.

AUTOEVALUACIÓN 4.6A Un globo sonda de helio fue llenado a –20, °C y hasta un volumen de 2,5 x 10^4 L, con 1,2 x 10^3 moles de He. ¿Cuál es el volumen molar del helio a –20, °C?

[*Respuesta*: 21 L·mol $^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 4.6B Un tanque de almacenamiento de gas natural contiene 200, moles de CH_4(g) a 1,20 atm. Se bombea en el tanque un adicional de 100, moles de CH_4 (g) a temperatura constante. ¿Cuál es la presión final en el tanque?

El volumen ocupado por una muestra de gas a presión y temperatura constantes es directamente proporcional al número de moles de las moléculas presentes: $V \propto n$.

4.7 Ley de los gases ideales

A esta altura se dispone de tres leyes diferentes. ¿Es posible combinarlas en una única ecuación que relacione la presión (P), el volumen (V), la temperatura (T) y la cantidad (n) de un gas?

¿CÓMO SE HACE?

Para combinar las tres leyes en una, primero notemos que cuando la temperatura y la cantidad de gas son constantes, la ley de Boyle, ecuación (4), tiene forma

PV = constante$_1$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 4.9A Calcule el volumen ocupado por 1,0 kg de hidrógeno a 25 °C y 1,0 atm.

[*Respuesta:* $1{,}2 \times 10^4$ L]

AUTOEVALUACIÓN 4.9B Calcule el volumen ocupado por 2,0 g de helio a 25 °C y 1,0 atm.

La ley combinada de los gases describe cómo un gas responde a los cambios en las condiciones. Las condiciones de presión y temperatura ambiente (CPTA) son de 298,15 K y 1 bar; las condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) son 0 °C (273,15 K) y 1 atm.

4.9 Densidad de los gases

Como se vio en la sección G, la concentración molar de cualquier sustancia es la cantidad de moléculas (n, en moles) dividida por el volumen que ocupan (V). Se sigue de la ley de los gases ideales que, para un gas que se comporte idealmente (podemos escribir $n = PV/RT$),

$$\text{Concentración molar} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \tag{13}$$

La densidad del aire seco a 1 bar y 300 K es de 1,16 g·L^{-1}.

Esta fórmula nos muestra que, para una presión y temperatura determinadas, la concentración molar sería la misma para cada gas.

La densidad, d, de un gas, como de cualquier sustancia, es la masa de la muestra dividida por su volumen, $d = m/V$. Como las densidades de los gases son muy bajas, generalmente se expresan en gramos por litro (g·L^{-1}). Dado que la masa de la muestra es igual a la cantidad en moles por la masa molar, $m = n\text{M}$ y $n = PV/RT$, se tiene

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{(PV/RT)M}{V} = \frac{MP}{RT} \tag{14}*$$

Vemos que, para una presión y temperatura dadas, a mayor masa molar del gas, mayor es su densidad. La ecuación (14) también muestra que a temperatura constante, la densidad de un gas aumenta con la presión. Cuando un gas se comprime, su densidad aumenta porque el mismo número de moléculas está confinado en un volumen menor. De manera similar, calentando un gas que es libre de expandirse a presión constante aumenta el volumen que ocupa el gas y por lo tanto se reduce su densidad. El efecto de la temperatura sobre la densidad es el principio de los globos de aire caliente: el aire caliente dentro de la envoltura tiene una densidad más baja que el aire frío circundante. La ecuación (14) es también la base que permite usar las medidas de densidad para determinar la masa molar de un gas o vapor.

EJEMPLO 4.5 Ejercicio de muestra: cálculo de la masa molar de un gas a partir de su densidad

El compuesto orgánico volátil geraniol, un componente del aceite de las rosas, se usa en perfumería. La densidad del vapor a 260 °C y 103 Torr es 0,480 g·L^{-1} ¿Cuál es la masa molar del geraniol?

SOLUCIÓN

Paso 1 Ordenar la información dada y convertir la temperatura a kelvin. $d = 0{,}480$ g·L^{-1}, $P = 103$ $T = (273{,}15 + 260)$ K $= 533$ K

Paso 2 Hallar M a partir de $d = \dfrac{MP}{RT}$. $M = \dfrac{dRT}{P}$

Paso 3 Sustituir los datos.

$$M = \frac{(0{,}480\ \text{g·L}^{-1}) \times (62{,}364\ \text{L·Torr·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (533\ \text{K})}{103\ \text{Torr}} = 155\ \text{g·mol}^{-1}$$

AUTOEVALUACIÓN 4.10A El aceite producido por las hojas de eucalipto contiene el compuesto orgánico volátil eucaliptol. A 190, °C y 60,0 Torr, una muestra de vapor de eucaliptol tiene una densidad de 0,320 g·L^{-1}. Calcule la masa molar de eucaliptol.

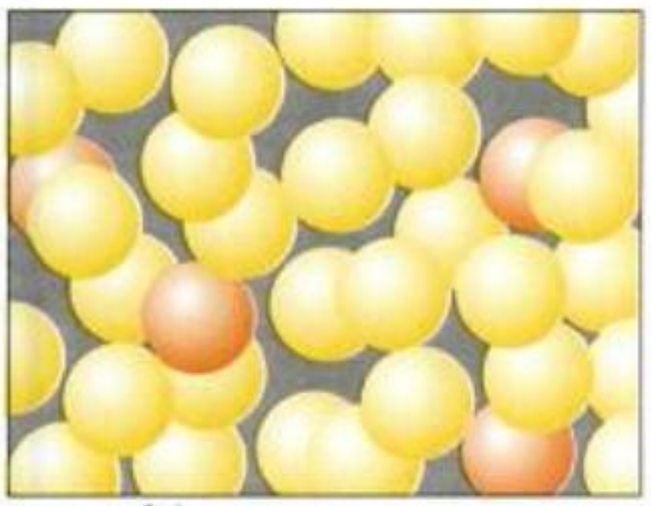
[*Respuesta:* 154 g·mol^{-1}]

Copyrighted material

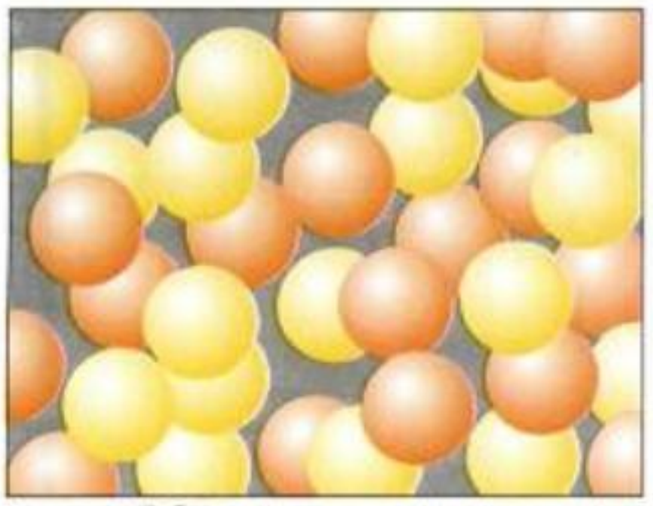
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

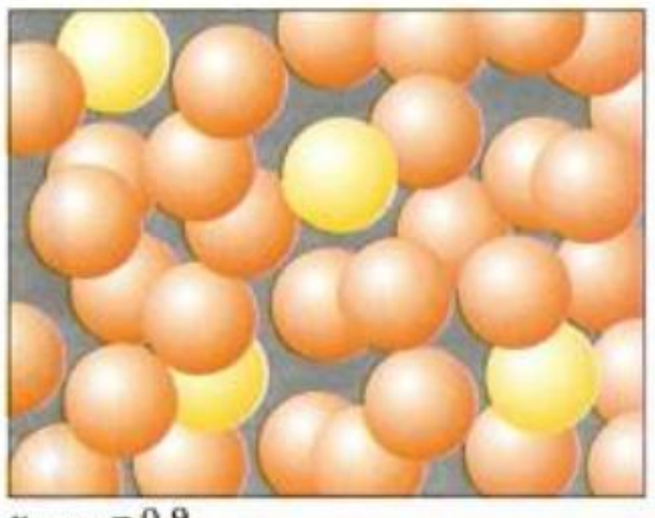
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



$x_{ROJO} = 0,1$



$x_{ROJO} = 0,5$



$x_{ROJO} = 0,9$

FIGURA 4.20 La fracción molar, x, indica la fracción de moléculas de una clase particular en una mezcla de dos o más clases de moléculas. En esta ilustración, la fracción molar de las moléculas de A, que están coloreadas de rojo, se indica debajo de cada mezcla; las moléculas de B están coloreadas de amarillo. La mezcla puede ser solida o líquida así como gaseosa.

La presión de vapor del agua a la temperatura normal del cuerpo es de 47 Torr. La presión parcial del mismo aire en nuestros pulmones es por lo tanto

$$P_{\text{aire seco}} = P - P_{\text{vapor de agua}} = P - 47 \text{ Torr}$$

En un día normal, la presión total el nivel del mar es de 760 Torr; en consecuencia, la presión en nuestros pulmones debida a todo el gas, excepto el vapor de agua es de 760 – 47 Torr = 713 Torr.

AUTOEVALUACIÓN 4.12A Cuando una muestra de oxígeno se recoge sobre agua a 24 °C y 745 Torr, se satura con el vapor de agua. A esta temperatura, la presión de vapor del agua es de 24,38 Torr. ¿Cuál es la presión parcial del oxígeno?

[*Respuesta:* 721 Torr]

AUTOEVALUACIÓN 4.12B Los estudiantes que recogen gases de hidrógeno y oxígeno por electrólisis del agua fracasaron en separar los dos gases. Si la presión total de la mezcla seca es de 720, Torr, ¿cuál es la presión parcial de cada gas?

El modo más fácil para expresar la relación entre la presión total de una mezcla y las presiones parciales de sus componentes es introducir la **fracción molar**, x_J, de cada componente, el número de moles de las moléculas del gas J expresado como una fracción del número total de moles de moléculas en la muestra. Si las cantidades presentes de las moléculas de gas son n_A, n_B y así sucesivamente, la fracción molar de cualquiera de los gases, por ejemplo J, es

$$x_J = \frac{n_J}{n_A + n_B + \cdots} \qquad (16)^*$$

Esta ecuación se usa para calcular la fracción molar de cada componente de la mezcla. En una mezcla binaria (dos componentes) de gases A y B,

$$x_A + x_B = 1 \qquad (17)$$

Cuando $x_A = 1$, la mezcla es A puro; cuando $x_B = 1$, la mezcla es B puro. Cuando $x_A = x_B = \frac{1}{2}$, la mitad de las moléculas son A y la otra mitad son B (fig. 4.20).

Nuestra tarea es encontrar la relación entre la presión parcial de un gas y su fracción molar.

¿CÓMO SE HACE?

Para hallar la relación entre la presión parcial de un gas en una mezcla y su fracción molar, primero expresamos la presión parcial, P_J, de un gas J en términos de la cantidad de moléculas presentes, n_J, el volumen, V, ocupado por la mezcla y la temperatura, T:

$$P_J = \frac{n_J RT}{V}$$

Después, expresamos la presión total en términos de n, el número total de moles de moléculas presentes:

$$P = \frac{nRT}{V} = (n_A + n_B + \cdots)\frac{RT}{V}$$

Podemos reordenar esta relación como

$$\frac{RT}{V} = \frac{P}{n_A + n_B + \cdots}$$

y luego sustituir esta expresión por RT/V en la primera ecuación de este desarrollo ($P_J = n_J RT/V$) para obtener

$$P_J = \frac{n_J P}{n_A + n_B + \cdots} = x_J P$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

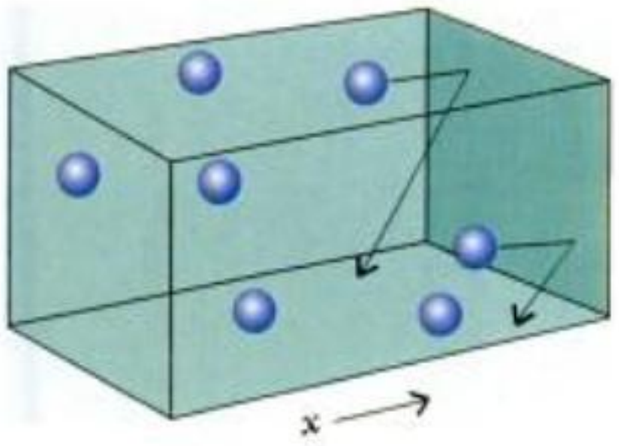


FIGURA 4.24 En el modelo cinético de los gases, la presión surge de la fuerza que se ejerce sobre las paredes de un recipiente cuando las moléculas que impactan son desviadas. Se necesita conocer la fuerza de cada impacto y el número de impactos en un intervalo de tiempo determinado.

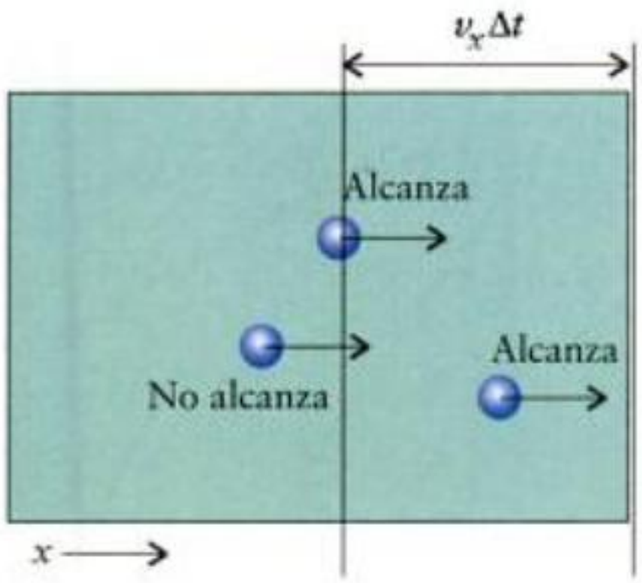


FIGURA 4.25 Una molécula que se mueve hacia la derecha con velocidad v_x en esa dirección alcanzará la pared en el intervalo de tiempo Δt solo si se encuentra a una distancia $v_x \Delta t$ de la pared.

¿CÓMO SE HACE?

El siguiente cálculo de la presión de un gas, basado en el modelo cinético, puede parecer largo y complicado al principio, pero se divide en numerosos pequeños pasos.

Comenzamos con la muestra de gas ilustrada en la figura 4.24 y suponemos inicialmente que todas las moléculas se están desplazando a la misma velocidad; más tarde eliminaremos esta restricción. Las moléculas impactan contra la pared a la derecha. Si conocemos cuán a menudo ocurren estos impactos y qué fuerza ejercen sobre la pared, podemos calcular la presión que resulta. Para calcular la fuerza ejercida, usamos la segunda ley del movimiento de Newton: la fuerza es igual a la tasa de cambio de la cantidad de movimiento de una partícula (sección A). La cantidad de movimiento es el producto de la masa por la velocidad; así, si una molécula de masa m está viajando con una velocidad v_x paralela al lado de la caja designado por x, su cantidad de movimiento antes de que choque la pared a la derecha es mv_x. Inmediatamente después de la colisión, la cantidad de movimiento de la molécula es $-mv_x$ porque la velocidad ha cambiado de v_x a $-v_x$. El cambio en la cantidad de movimiento de la molécula es por lo tanto $2mv_x$ en cada colisión.

Luego, calculamos la velocidad total del cambio de la cantidad de movimiento de todas las moléculas. Para este paso, consideramos un intervalo de tiempo Δt y comenzamos calculando el número total de las colisiones en ese intervalo. Una molécula con velocidad v_x puede viajar una distancia $v_x\Delta t$ en un intervalo Δt. Por lo tanto, todas las moléculas dentro de una distancia $v_x\Delta t$ de la pared que viajan en esa dirección chocarán contra la pared durante el intervalo Δt. Si la pared tiene un área A, todas las partículas en un volumen $Av_x\Delta t$ alcanzarán la pared si están viajando hacia ella (fig. 4.25).

Suponga que el número total de partículas en el recipiente es N y que el volumen del recipiente es V. Como un gas llena su recipiente, sabemos que las moléculas se esparcen uniformemente a través del recipiente. Por lo tanto, el número de moléculas en el volumen $Av_x\Delta t$ es la fracción del volumen total representada por el volumen $Av_x\Delta t$, multiplicada por el número total de moléculas en el volumen V:

$$\text{Número de moléculas} = \frac{Av_x\Delta t}{V} \times N = \frac{NAv_x\Delta t}{V}$$

La mitad de las moléculas en la caja se están moviendo hacia la pared derecha y la otra mitad se están alejando de esa pared. Por tanto, el número promedio de colisiones con la pared durante el intervalo Δt es la mitad del número en el volumen $Av_x\Delta t$, o

$$\text{Número de colisiones} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V}$$

Hemos calculado la cantidad de movimiento de una molécula y el número de colisiones durante el intervalo Δt. Ahora combinamos ambos cálculos. El cambio de la cantidad de movimiento en ese intervalo es el cambio $2mv_x$ que una molécula individual experimenta multiplicado por el número total de colisiones:

$$\text{Cambio total del momento lineal} = \frac{NAv_x\Delta t}{2V} \times 2mv_x = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V}$$

Ahora, calculamos la velocidad de cambio de la cantidad de movimiento dividiendo el cambio total del momento lineal por el intervalo Δt durante el cual ocurre:

$$\text{Velocidad de cambio de la cantidad de movimiento} = \frac{NmAv_x^2\Delta t}{V\Delta t} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$

Y usando la segunda ley de Newton, que la tasa de cambio de cantidad de movimiento es igual a la fuerza, encontramos que la fuerza ejercida sobre la pared es

$$\text{Fuerza} = \frac{NmAv_x^2}{V}$$

Resulta que la presión, la fuerza dividida por el área A sobre la cual actúa la fuerza, es

$$\text{Presión} = \frac{NmAv_x^2}{VA} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

No todas las moléculas en la muestra viajan a la misma velocidad. Para obtener la presión detectada, P, se necesita usar el valor *promedio* de v_x^2, en lugar de v_x^2 para cada mo-

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

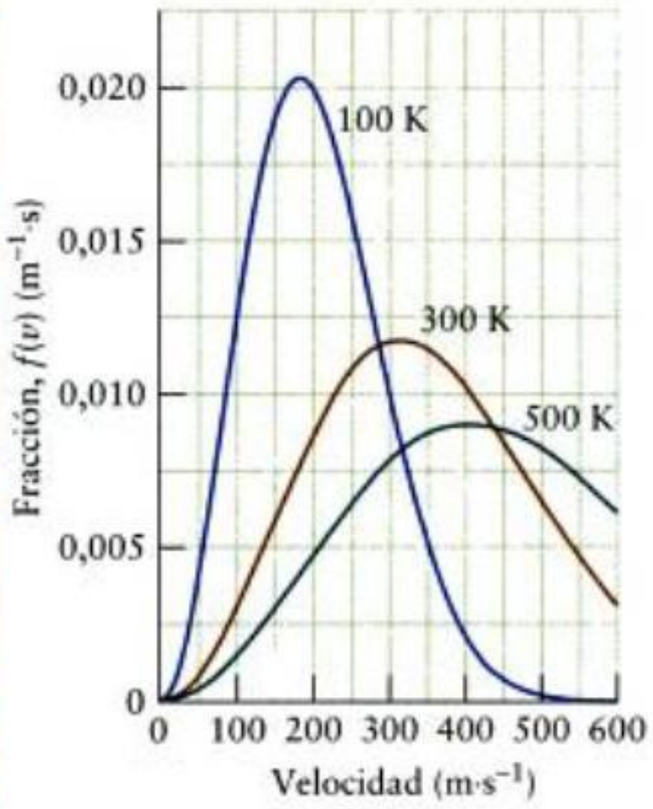


FIGURA 4.28 Distribución de Maxwell; las curvas corresponden a las velocidades de una sola sustancia (de masa molar 50 $g·mol^{-1}$) a diferentes temperaturas. A temperaturas más altas, la velocidad media es más alta y la distribución de velocidades es más amplia.

Enlace multimedia Gráfico interactivo: Figure 4.28 The Maxwell distribution

cuadrado de su velocidad, la distribución de las energías cinéticas moleculares tiene las mismas tendencias.

Las moléculas de todos los gases tienen un amplio rango de velocidades. A medida que la temperatura aumenta, la velocidad cuadrática media y la variación de las velocidades también aumentan. El rango de velocidades se describe por la distribución de Maxwell, ecuación (29).

IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES: GASES REALES

En la industria y en muchos laboratorios de investigación, los gases son utilizados a presiones altas, para los cuales la ley de los gases ideales no se ajusta. Recuerde que la ley de los gases ideales es una ley de límite, válida solo cuando $P \to 0$. Todos los gases corrientes, que se llaman **gases reales**, tienen propiedades que difieren de las previstas por la ley de los gases ideales. Estas diferencias son significativas a presiones altas y temperaturas bajas. Primero se explorará la evidencia experimental de aquellas diferencias y luego se relacionará el comportamiento de los gases reales con las propiedades de sus moléculas para llegar a la versión final de nuestro modelo de gases perfeccionado.

4.15 Desviaciones de la idealidad

Dos tipos de observaciones muestran que nuestro modelo de gas debe ser perfeccionado. La observación cualitativa es que los gases se pueden condensar a líquido cuando se enfrían o comprimen. Esta propiedad sugiere fuertemente que, contrario a las suposiciones del modelo cinético, las moléculas de gas se deben atraer unas a otras porque de otra manera no se cohesionarían (mantendrían juntas). Además, los líquidos son muy difíciles de comprimir. Esta observación sugiere firmemente que potentes fuerzas repulsivas deben impedir que las moléculas se apiñen dentro de un volumen minúsculo. Otra vez, la presencia de las fuerzas repulsivas indica que el modelo cinético se debe perfeccionar.

La observación cuantitativa de las desviaciones de un comportamiento ideal se destaca al comparar el comportamiento de los gases reales con el esperado para un gas ideal: aparecen desviaciones de las leyes de Boyle y de Charles. Una de las mejores maneras de exhibir estas desviaciones es medir el **factor de compresibilidad**, Z, la relación entre el volumen molar real del gas y el volumen molar de un gas ideal en las mismas condiciones.

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} \tag{30}$$

El factor de compresión de un gas ideal es 1, y así las desviaciones de $Z = 1$ son un signo de no idealidad. La figura 4.29 muestra la variación experimental de Z para varios gases. Vemos que todos los gases se apartan de $Z = 1$ cuando la presión se eleva. Unos pocos gases, tales como hidrógeno, tienen $Z > 1$ a todas las presiones. Nuestro modelo de gas perfeccionado necesita acomodarse a estas variaciones.

Todas las desviaciones del comportamiento de un gas ideal pueden ser indicadores de la presencia de **fuerzas intermoleculares**, o atracciones y repulsiones entre las moléculas. Las secciones 5.1 a 5.5 describen el origen de las fuerzas intermoleculares. Aquí, necesitamos solamente saber que todas las moléculas se atraen entre sí cuando están separadas por unos pocos diámetros moleculares (siempre que no reaccionen) pero se repelen unas a otras tan pronto como sus nubes electrónicas se ponen en contacto. La figura 4.30 muestra cómo la energía potencial de una molécula varía con su distancia a una segunda molécula. A separaciones moderadas, su energía potencial es más baja que cuando está infinitamente lejos; las atracciones siempre reducen la energía potencial de un objeto. Cuando las moléculas se ponen en contacto, la energía potencial comienza a subir, porque las repulsiones siempre aumentan la energía potencial de un objeto.

La presencia de las fuerzas intermoleculares atractivas explica la condensación de los gases a líquidos cuando se comprimen o enfrían. La compresión reduce la separación media de las moléculas y las moléculas vecinas pueden ser capturadas por la atracción de las otras, siempre que se muevan con suficiente lentitud (este es, que la muestra esté suficientemente fría). La baja compresibilidad de los líquidos y sólidos es compatible, como hemos visto, con la presencia de intensas fuerzas repulsivas cuando las moléculas

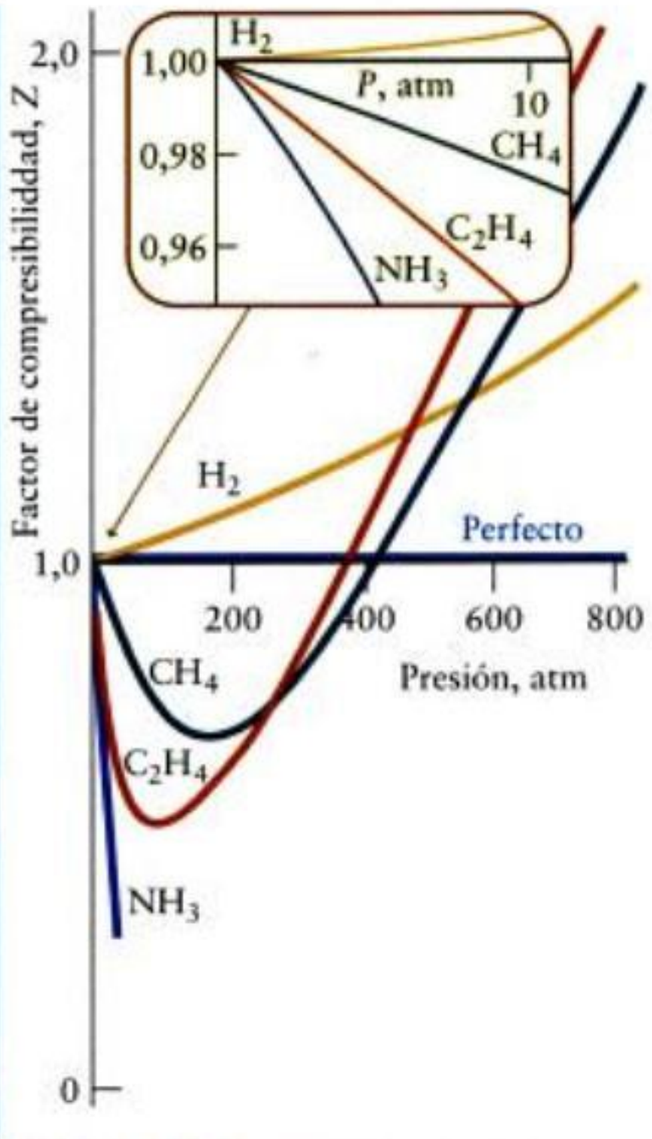


FIGURA 4.29 Gráfico del factor de compresión, Z, como una función de la presión para varios gases. Un gas ideal tiene $Z = 1$ para todas las presiones. Para unos pocos gases reales con muy débiles atracciones intermoleculares, tal como H_2, Z es siempre mayor que 1. Para la mayoría de los gases, a presiones bajas las fuerzas atractivas son dominantes y $Z < 1$ (véase recuadro). A presiones altas las fuerzas repulsivas se convierten en dominantes y $Z > 1$ para todos los gases.

Enlace multimedia Gráfico interactivo: Figure 4.29 Van der Waals isotherms

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 4.16A Un tanque de 10,0 L que contiene 25 moles de O_2 está almacenado en un negocio proveedor de equipos de buceo a 25 °C. Use los datos del cuadro 4.5 y la ecuación de van der Waals para estimar la presión en el tanque.

[*Respuesta:* 58 atm]

AUTOEVALUACIÓN 4.16B Las propiedades del gas dióxido de carbono son bien conocidas en la industria de las bebidas embotelladas. En un proceso industrial, un tanque de volumen 100, L a 20, °C contiene 20, mol CO_2. Use los datos del cuadro 4.5 y la ecuación de van der Waals para estimar la presión en el tanque.

Hemos llegado a nuestro modelo final. Haciendo uso de una amplia variedad de información experimental, ahora visualizamos un gas como un número grande de moléculas en movimiento incesante y al azar. La velocidad media –y la amplitud de las velocidades– de las moléculas aumenta con la temperatura y disminuye con la masa molar. Como la separación media de las moléculas es tan grande, las fuerzas intermoleculares tienen solamente un efecto débil, y las moléculas viajan en líneas rectas hasta que colisionan con otras moléculas o con las paredes del recipiente. Sin embargo, las fuerzas intermoleculares no son completamente insignificantes y las repulsiones aumentan el volumen molar (a una temperatura y presión dada), mientras que las atracciones disminuyen el volumen molar. Cuál efecto domina en un gas real depende de las fuerzas relativas de las dos clases de interacciones.

La ecuación virial es una ecuación general para describir los gases reales. La ecuación de van der Waals es una ecuación de estado aproximada para gases reales; el parámetro a ***representa las fuerzas atractivas y el parámetro*** b ***representa las fuerzas repulsivas.***

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Calcular la presión al pie de una columna de líquido (ejemplo 4.1).

❑ 2 Interpretar la lectura de un manómetro (autoevaluación 4.2).

❑ 3 Usar las leyes de los gases para calcular P, V, T o n para las condiciones dadas y después de un cambio en las condiciones (herramienta 4.1 y ejemplos 4.2-4.5).

❑ 4 Determinar la masa molar a partir de la densidad de un gas y viceversa (ejemplo 4.5).

❑ 5 Calcular la masa o el volumen del reactivo necesario para reaccionar con un volumen específico de gas (ejemplo 4.6).

❑ 6 Calcular las presiones parciales de los gases en una mezcla y la presión total de la mezcla (ejemplo 4.7).

❑ 7 Usar la ley de Graham para estimar las velocidades de efusión relativas (autoevaluación 4.14).

❑ 8 Describir el efecto de la temperatura sobre la velocidad media (sección 4.12).

❑ 9 Enumerar y explicar las suposiciones del modelo cinético de los gases (sección 4.13).

❑ 10 Calcular la velocidad cuadrática media de las moléculas en una muestra de gas (ejemplo 4.8).

❑ 11 Describir el efecto de la masa molar y la temperatura sobre la distribución de Maxwell de las velocidades moleculares (sección 4.1).

❑ 12 Explicar cómo los gases reales difieren de los gases ideales (secciones 4.15-44.17).

❑ 13 Usar la ecuación de van der Waals para estimar la presión de un gas (ejemplo 4.9).

EJERCICIOS

Naturaleza de los gases

4.1 La presión necesaria para fabricar diamantes sintéticos a partir del grafito es 8×10^4 atm. Exprese esta presión en (a) Pa; (b) kbar; (c) Torr; (d) lb·pulgada^{-2}.

4.2 Un cilindro de gas argón presenta una presión de 29,4 lb·pulgada^{-2}. Convierta esta presión en (a) kPa; (b) Torr; (c) bar; (d) atm.

4.3 Un estudiante conecta una lámpara de vidrio que contiene gas neón a un manómetro de tubo abierto (véase fig. 4.5) y determina que la presión del gas es de 0,890 atm. (a) Si la presión atmosférica es de 762 Torr, ¿qué diferencia de altura halló el estudiante entre ambos lados del mercurio en el manómetro? (b) ¿Qué lado del manómetro es más alto, el que está conectado a la lámpara o el lado abierto a la atmósfera? (c) Si el estudiante hubiera cambiado equivocadamente los números para los lados del manómetro cuando registró los datos en el anotador de laboratorio, ¿cuál hubiera sido la presión informada en la lámpara de gas?

4.4 Se lleva a cabo una reacción en un recipiente conectado a un manómetro de tubo cerrado. Antes de la reacción, los niveles de mercurio a ambos lados del manómetro se encuentran a la misma altura. A medida que ocurre la reacción se produce un gas. Al finalizar la reacción, la altura de la

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

4.67 Calcule la velocidad cuadrática media de las moléculas de (a) metano, (b) etano y (c) propano, todas a –20, °C.

4.68 Calcule la velocidad cuadrática media de las moléculas de (a) gas flúor, (b) gas cloro y (c) gas bromo, todas a 350, °C.

4.69 Una botella contiene 1,0 mol de He(g) y una segunda botella contiene 1,0 mol de Ar(g) a la misma temperatura. A esa temperatura, la velocidad cuadrática media del He es 1 477 $m \cdot s^{-1}$ y la del Ar es 467 $m \cdot s^{-1}$. ¿Cuál es el cociente entre el número de átomos de He en la primera botella y el número de átomos de Ar en la segunda botella que presentan esas velocidades? Suponga que ambos gases se comportan de manera ideal.

4.70 El número de moléculas de una muestra de gas que poseen la velocidad más probable (v_{mp}) a una temperatura T es la mitad del número del mismo tipo de moléculas que poseen la velocidad más probable a 300, K. ¿Cuál es la temperatura?

4.71 Considere la distribución de Maxwell de las velocidades que se encuentra en la figura 4.28. (a) A partir del gráfico, halle la localización que representa la velocidad más probable de las moléculas en cada temperatura. (b) ¿Qué le sucede al porcentaje de moléculas que poseen la velocidad más probable a medida que aumenta la temperatura?

4.72 (a) Utilizando el programa de gráficos interactivos de la página web de este libro, genere e imprima una representación gráfica de la distribución de Maxwell de las velocidades moleculares para los gases nobles He, Ne, Ar, Xe y Kr desde s = 0 a 2 000 $m \cdot s^{-1}$. (b) Describa las tendencias que observa en el gráfico de la parte (a). (c) Empleando nuevamente el programa de gráficos interactivos, cree los gráficos para He y para Kr a 100 K y a 300 K. (d) Describa las tendencias que observa en la parte (c).

Gases reales

4.73 La presión de una muestra de fluoruro de hidrógeno es más baja que la esperada y, a medida que se incrementa la temperatura, aumenta más rápidamente que lo predicho por la ley de los gases ideales. Sugiera una explicación.

4.74 ¿En qué condiciones esperaría usted que un gas real sea (a) más compresible que un gas ideal; (b) menos compresible que un gas ideal?

4.75 Utilizando la ecuación de los gases ideales, calcule la presión a 298 K ejercida por 1,00 mol de CO_2(g) cuando se encuentra confinado en un volumen de (a) 15,0 L; (b) 0,500 L; (c) 50,0 mL. Repita estos cálculos empleando la ecuación de van der Waals. ¿Qué indican estos cálculos acerca de cómo depende la confiabilidad de la ley de los gases ideales de la presión?

4.76 Utilizando la ecuación de los gases ideales, calcule la presión a 298 K ejercida por 1,00 mol de H_2(g) cuando se encuentra confinado en un volumen de (a) 30,0 L; (b) 1,00 L; (c) 50,0 mL. Repita estos cálculos empleando la ecuación de van der Waals. ¿Qué indican estos cálculos acerca de cómo depende la confiabilidad de la ley de los gases ideales de la presión?

4.77 (a) Para el CO_2(g) confinado en un recipiente de 1,00 L a temperatura constante de 27 °C, calcule la presión del gas, mediante el empleo de la ley de los gases ideales y la ecuación de van der Waals para 0,100 mol a 0,500 mol de CO_2 con incrementos de 0,100 mol. (b) Calcule la desviación porcentual del valor "real" (calculado a partir de la ecuación de van der Waals) en cada punto. (c) En estas condiciones, ¿qué término posee el mayor efecto sobre la presión real de CO_2, las atracciones intermoleculares o el volumen? (d) Si se consideran ideales los gases para los cuales la presión observada difiere por no más del 5% del valor ideal, ¿a qué presión se vuelve el CO_2 un gas "real"?

4.78 Calcule la presión ejercida por 1,00 mol de C_2H_6(g) que se comporta como (a) un gas ideal; (b) un gas de van der Waals cuando está confinado en las siguientes condiciones: (1) a 273,15 K en 22,414 L; (2) a $1{,}00 \times 10^3$ K en 0,100 L.

4.79 Represente gráficamente la presión en función del volumen para 1 mol de (a) un gas ideal, (b) amoníaco y (c) gas oxígeno, para el rango V = 0,05 L a 1,0 L a 298 K. Utilice la ecuación de van der Waals para calcular las presiones de los dos gases reales. Utilice una hoja de cálculo o el graficador de la página web de este libro. Compare los gráficos y explique el origen de cualquier diferencia que encuentre.

4.80 Represente gráficamente la presión en función del volumen para 1 mol de (a) un gas ideal, (b) dióxido de carbono, (c) amoníaco y (d) benceno para el rango V = 0,1 L a 1,0 L a 298 K. Utilice la ecuación de van der Waals para determinar las presiones de los gases reales. Utilice una hoja de cálculo o el graficador de la página web de este libro. Compare las formas de las curvas y explique las diferencias.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

4.81 El smog fotoquímico se forma, en parte, por acción de la luz sobre el dióxido de nitrógeno y luego por la reacción con O_2 para producir O_3. La longitud de onda de la radiación absorbida por el NO_2 en esta reacción es 197 nm.

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$
$$O + O_2 \longrightarrow O_3 + M \ (M = N_2 \text{ o } O_2)$$

(a) Dibuje la estructura de Lewis para el NO_2 y esquematice sus orbitales moleculares p. (b) Cuando se absorben 1,07 mJ de energía por 2,5 L de aire a 20, °C y 0,85 atm, todas las moléculas de NO_2 en esta muestra se disocian por la reacción indicada más arriba. Suponga que cada fotón absorbido resulta en la disociación (en NO y O) de una molécula de NO_2. ¿Cuál es la proporción, en partes por millón, de moléculas de NO_2 en esta muestra? Considere que la muestra se comporta de manera ideal.

4.82 La reacción de la dimetilhidracina sólida, $(CH_3)_2N_2H_2$, y tetróxido de dinitrógeno licuado, N_2O_4, se ha investigado como combustible de cohetes; la reacción produce dióxido de carbono gaseoso (CO_2), nitrógeno (N_2) y vapor de agua (H_2O), que son expulsados como gases de escape. En un experimento controlado, la dimetilhidracina sólida reaccionó con exceso de tetróxido de nitrógeno y los gases se recogieron en un recipiente cerrado hasta que se alcanzó una presión de 2,50 atm y una temperatura de 400,0 K. ¿Cuáles son las presiones parciales de CO_2, N_2 y H_2O?

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Gráfico interactivo: Figure 5.1 Variation of the coulombic interaction with distance

Enlace multimedia

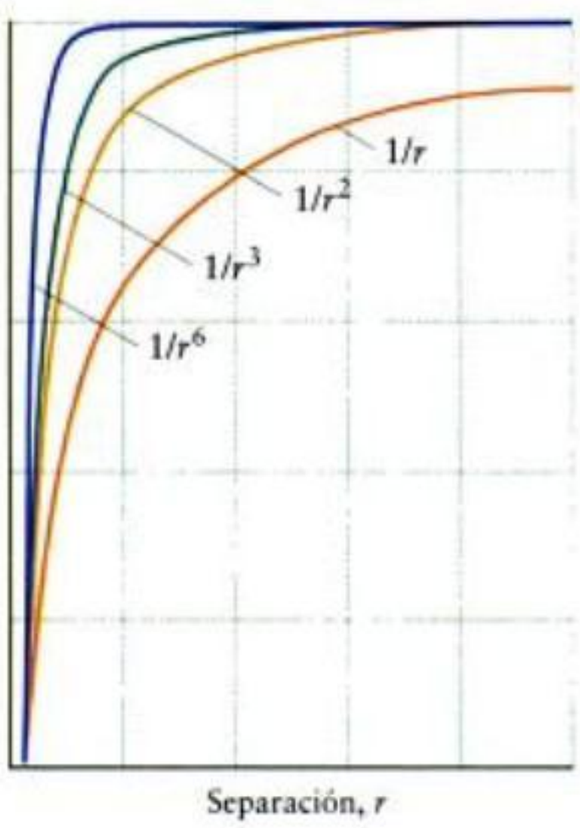


FIGURA 5.1 Dependencia entre la distancia y la energía potencial de la interacción entre iones (rojo), iones y dipolos (marrón), dipolos estacionarios (verde), y dipolos en rotación (azul).

CUADRO 5.1 Interacciones entre iones y entre moléculas*

Tipo de interacción	Energía típica ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Especies que interactúan
ión-ión	250	iones solamente
ión-dipolo	15	iones y moléculas polares
dipolo-dipolo	2	moléculas polares en reposo
	0,3	moléculas polares en rotación
dipolo-dipolo inducido	2	al menos una de la moléculas debe ser polar
London (dispersión)**	2	todo tipo de moléculas
puentes de hidrógeno	20	moléculas con N, O, F; el vínculo es un átomo de H compartido

*La interacción total experimentada por una especie es la suma de todas las interacciones en las que puede participar.
**También conocida como interacción dipolo inducido-dipolo inducido.

lisionan. También hemos visto que este modelo puede mejorarse y utilizarse para explicar las propiedades de los gases reales, teniendo que cuenta el hecho de que las moléculas se atraen y repelen entre sí. ¿Pero cuál es el origen de estas fuerzas de atracción y repulsión? ¿Cómo se relaciona su fuerza con las propiedades de las moléculas? Éstas son algunas de las preguntas que abordaremos en las siguientes cinco secciones.

5.1 Formación de fases condensadas

Las fuerzas intermoleculares son responsables de la existencia de varias "fases" diferentes de la materia. Una **fase** es una forma de la materia que es uniforme tanto en su composición química como en su estado físico. Las fases de la materia incluyen los tres estados físicos comunes, sólido, líquido, y gaseoso (o vapor), presentados en la sección A. Muchas sustancias tienen más de una fase sólida, con arreglos diferentes de sus átomos o moléculas. Por ejemplo, el carbono tiene varias fases sólidas; una es el diamante y otra es el grafito. Una **fase condensada** significa simplemente una fase sólida o líquida.

Generalmente, "vapor" indica el estado gaseoso de una sustancia que es líquida o sólida en condiciones normales.

La temperatura a la cual un gas se condensa formando un líquido o un sólido depende de la fuerza de las interacciones de atracción entre sus moléculas. Las secciones 5.2 a 5.5 describen los orígenes de algunas de las interacciones más importantes entre las moléculas. El cuadro 5.1 resume las interacciones y compara sus energías con las energías típicas de los enlaces iónicos, los cuales son mucho más fuertes que cualquiera de las interacciones moleculares. Por ello podemos hablar de todos los líquidos –tanto soluciones como líquidos puros– y también describir las fuerzas que surgen cuando hay iones presentes en un líquido molecular como el agua.

Todas las interacciones entre iones y casi todas las interacciones entre moléculas pueden resumirse como interacciones coulómbicas entre dos cargas (sección 2.2), y a lo largo de este capítulo avanzaremos sobre la expresión para la energía potencial E_p de dos cargas q_1 y q_2 separadas por una distancia r:

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (1)^*$$

Esta expresión fue presentada en la sección A. La figura 5.1 muestra la dependencia de esta energía potencial respecto de la distancia y la de otras interacciones descritas en las próximas secciones.

Las fases condensadas se forman cuando las fuerzas de atracción entre las partículas las acercan unas a otras.

1 Agua, H_2O

5.2 Fuerzas ión-dipolo

Para solventes diferentes del agua, el proceso análogo se llama *solvatación*.

Un ión en agua tiene un número de moléculas de agua unidas a él. La unión de moléculas de agua a las partículas de soluto, en especial iones, se llama **hidratación**. La hidratación se debe al carácter polar de la molécula de H_2O (**1**). La carga negativa parcial sobre el

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

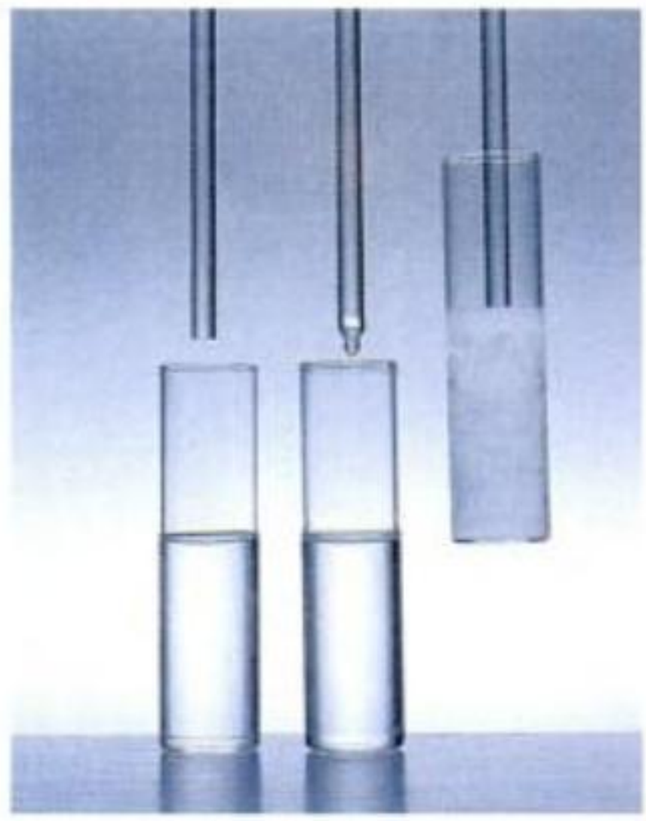
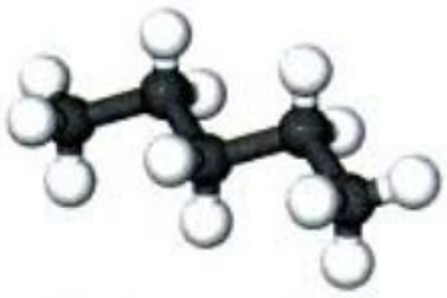


FIGURA 5.6 Estos hidrocarburos muestran cómo las fuerzas de London aumentan su magnitud en función de la masa molar. El pentano es un fluido móvil (izquierda); el pentadecano, $C_{15}H_{32}$, un líquido viscoso (centro); y el octadecano, $C_{18}H_{38}$, un sólido ceroso (derecha). En cierta medida, el efecto del aumento de las fuerzas intermoleculares se ve incrementado por la capacidad de las moléculas de cadena larga de entrecruzarse unas con otras.



8 Pentano, C_5H_{12}

9 2,2-dimetilpropano

chos electrones es más polarizable que una molécula pequeña con solo unos pocos electrones, la molécula más grande tendrá interacciones de London más fuertes que la pequeña (fig. 5.6).

La correlación entre el número de electrones y la magnitud de las fuerzas de London es responsable de muchas propiedades. Por ejemplo, dado que una molécula de H_2 tiene solamente dos electrones, podemos esperar que interactúe muy débilmente con otras moléculas de H_2. De hecho, a 1 atm, el gas hidrógeno se condensa formando un líquido solamente si la temperatura baja a 20 K (–253 °C). Podemos ver ahora por qué los halógenos varían desde gases (F_2 y Cl_2), pasando por un líquido (Br_2), hasta un sólido (I_2) a temperatura ambiente: las moléculas tienen un número de electrones creciente, por lo que su capacidad de polarizarse y por ende sus interacciones de London aumentan a lo largo del grupo. La creciente fuerza de las interacciones de London es más llamativa cuando los átomos de hidrógeno son sustituidos por átomos pesados. El metano ebulle a –161 °C, pero el tetraclorometano (o tetracloruro de carbono, CCl_4) tiene muchos más electrones y es un líquido que ebulle a 77 °C. El tetrabromometano, CBr_4, tiene aún más electrones: a temperatura ambiente es un sólido (cuadro 5.2).

La fuerza de las interacciones de London también depende de la forma de las moléculas. Tanto el pentano (8) como el 2,2-dimetilpropano (9), por ejemplo, tienen la fórmula molecular C_5H_{12}, y por lo tanto tienen el mismo número de electrones. Sin embargo, tienen

CUADRO 5.2 Puntos de fusión y de ebullición de las sustancias

Sustancia	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Sustancia	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Gases nobles			**Especies inorgánicas pequeñas**		
He	–270 (3,5 K)*	–269 (4,2 K)	H_2	–259	–253
Ne	–249	–246	N_2	–210	–196
Ar	–189	–186	O_2	–218	–183
Kr	–157	–153	H_2O	0	100
Xe	–112	–108	H_2S	–86	–60
			NH_3	–78	–33
Halógenos			CO_2	—	–78s
F_2	–220	–188	SO_2	–76	–10
Cl_2	–101	–34			
Br_2	–7	59	**Compuestos orgánicos**		
I_2	114	184	CH_4	–182	–162
			CF_4	–150	–129
Haluros de hidrógeno			CCl_4	–23	77
HF	–93	20	C_6H_6	6	80
HCl	–114	–85	CH_3OH	–94	65
HBr	–89	–67	glucosa	142	d
HI	–51	–35	sacarosa	184d	—

Abreviaciones: s, el sólido sublima; d, el sólido se descompone.
* Bajo presión.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

5.6 Orden en los líquidos

La fase líquida de la materia es la más difícil de visualizar. Hemos visto que una molécula en fase gaseosa se mueve con casi completa libertad. Las fuerzas intermoleculares provenientes de otras moléculas son mínimas, y el movimiento es altamente desordenado. En la fase sólida, la molécula no puede moverse fácilmente de su posición: está atrapada en su lugar por las fuerzas intermoleculares y solamente puede oscilar alrededor de una ubicación promedio. La fase líquida se ubica entre los extremos de las fases sólida y gaseosa. Las moléculas son móviles, pero no pueden escaparse completamente unas de otras.

Un sólido cristalino tiene un orden de largo alcance. En otras palabras, sus átomos o moléculas están en un arreglo ordenado que se repite a lo largo de las distancias. Cuando el cristal se funde, ese orden de largo alcance se pierde. En el líquido, la energía cinética de las moléculas puede superar parcialmente a las fuerzas intermoleculares, y por lo tanto las moléculas pueden moverse unas con respecto a las otras. Sin embargo, experimentan aún fuertes atracciones unas por otras. En el agua, por ejemplo, solo aproximadamente el 10% de los puentes de hidrógeno se rompe en la fusión. El resto está continuamente rompiéndose y formándose nuevamente con otras moléculas de agua. En cualquier momento dado, la vecindad inmediata de una molécula en un líquido es igual a la que tiene en el sólido, pero el orden no se extiende mucho más allá de las vecinas más cercanas. El ordenamiento local se llama **orden de corto alcance**. En el agua, cada molécula está rodeada por un arreglo aproximadamente tetraédrico de otras moléculas como resultado de los puentes de hidrógeno. Estos enlaces son lo suficientemente fuertes como para afectar desde la estructura local de las moléculas hasta el punto de ebullición.

En la fase líquida, las moléculas tienen un ordenamiento de corto alcance, pero no uno de largo alcance.

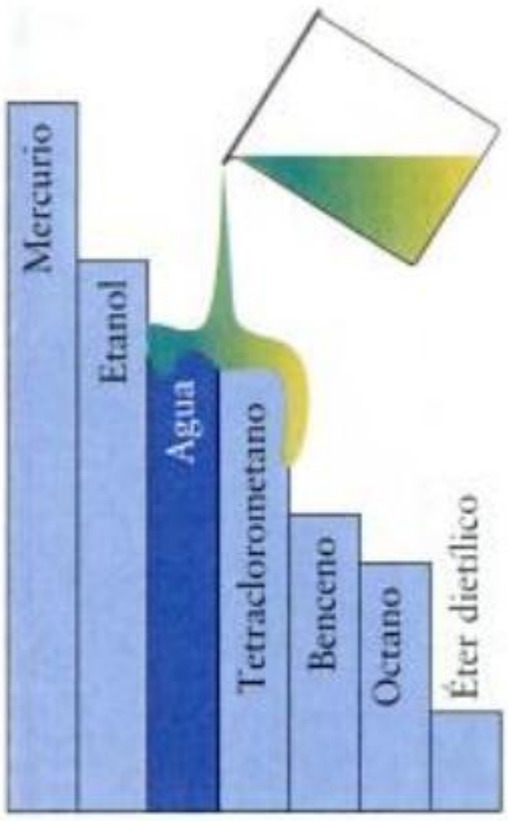


FIGURA 5.11 Viscosidades de varios líquidos. Los líquidos compuestos por moléculas que no pueden formar puentes de hidrógeno son en general menos viscosos que aquellos que pueden formarlos. El mercurio es una excepción: sus átomos se mantienen unidos por un tipo de enlace metálico, y su viscosidad es elevada. (El fluido en el vaso de precipitación es solamente una ilustración.)

5.7 Viscosidad y tensión superficial

La viscosidad y la tensión superficial de un líquido son indicios de la fuerza de sus interacciones intermoleculares. La **viscosidad** de un líquido es su resistencia a fluir: a mayor viscosidad, más lento es el flujo. Se dice que un líquido con viscosidad elevada, tal como la melaza a temperatura ambiente o el vidrio fundido, es "viscoso". Otra propiedad característica de los líquidos es que poseen una superficie bien definida, lo cual los distingue de los gases. Una medida de lo ajustado de la película superficial que parece cubrir al líquido es la **tensión superficial**, la tendencia de las moléculas de la superficie a ser atraídas hacia adentro: a mayor tensión superficial, más ajustada parece ser la película superficial. Dado que la viscosidad y la tensión superficial se deben a las fuerzas intermoleculares, debemos ser capaces de relacionar estas dos propiedades con las propiedades de las moléculas individuales.

La viscosidad de un líquido surge de las fuerzas entre sus moléculas: fuerzas intermoleculares elevadas mantienen a las moléculas unidas y no las dejan moverse unas con respecto a otras con facilidad. Los fuertes puentes de hidrógeno en el agua le dan una viscosidad mayor que la del benceno: las moléculas de benceno pueden deslizarse fácilmente unas con respecto a otras en el líquido pero, para que las moléculas de agua se muevan, deben romperse los puentes de hidrógeno. El ácido fosfórico, H_3PO_4, y el glicerol, $C_3H_8O_3$, son muy viscosos a temperatura ambiente debido a los numerosos puentes de hidrógeno que pueden formar sus moléculas. En la figura 5.11 se comparan las viscosidades relativas de varios líquidos. Las moléculas de aceites y grasas hidrocarbonadas son no polares y por ende participan solamente en fuerzas de London. Sin embargo, tienen largas cadenas que se entremezclan como si fuesen espaguetis (fig. 5.12), y las moléculas se mueven unas con respecto a otras solamente con dificultad.

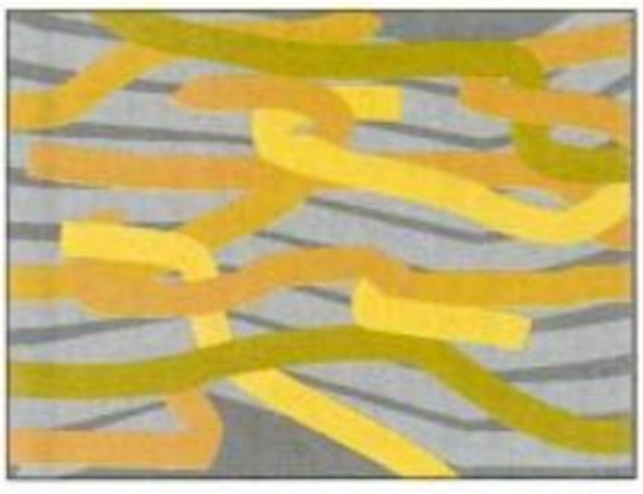


FIGURA 5.12 Las largas moléculas lineales de los aceites hidrocarbonados pesados tienden a entrecruzarse entre sí como un plato de espaguetis. Como resultado, las moléculas no pueden moverse fácilmente unas con respecto a otras, y el líquido es muy viscoso.

La viscosidad en general disminuye con el aumento de la temperatura. Las moléculas tienen más energía a temperaturas más elevadas y pueden moverse alejándose de sus vecinas con mayor facilidad. La viscosidad del agua a 100 °C, por ejemplo, es solamente un sexto de su valor a 0 °C, y por lo tanto la misma cantidad de agua fluye a través de un tubo seis veces más rápido a la temperatura más elevada. En algunos casos, sin embargo, ocurre un cambio en la estructura de la molécula durante el calentamiento, y la viscosidad aumenta. Por ejemplo, a temperatura apenas por encima de 113 °C, el azufre romboidal es un líquido móvil, de color amarillo, compuesto por anillos de S_8 que pueden moverse rápidamente unos con respecto a otros. La viscosidad del líquido aumenta cuando se lo calienta más porque los anillos de S_8 se abren en cadenas que se enrollan unas con otras. La viscosidad disminuye nuevamente a temperaturas aún mayores, y el color cambia a un marrón

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

FIGURA 5.18 Las pilas compactas de manzanas, naranjas y otros productos en exhibición en una tienda ilustran la forma en que los átomos se acomodan en los metales para formar cristales de caras planas.

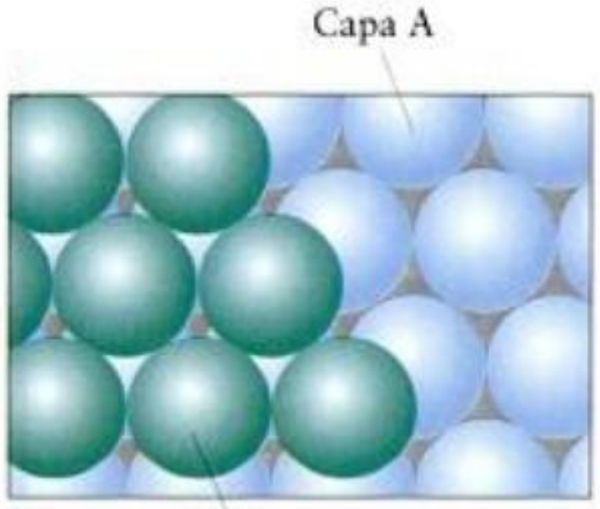


FIGURA 5.19 Una estructura compacta puede construirse en etapas. La primera capa (A) se acomoda con un mínimo desperdicio de espacio, y la segunda capa (B) se acomoda en los huecos –las depresiones– entre las esferas de la primera capa. Cada esfera se toca con otras seis de su misma capa, así como con tres de la capa inferior y tres de la capa superior.

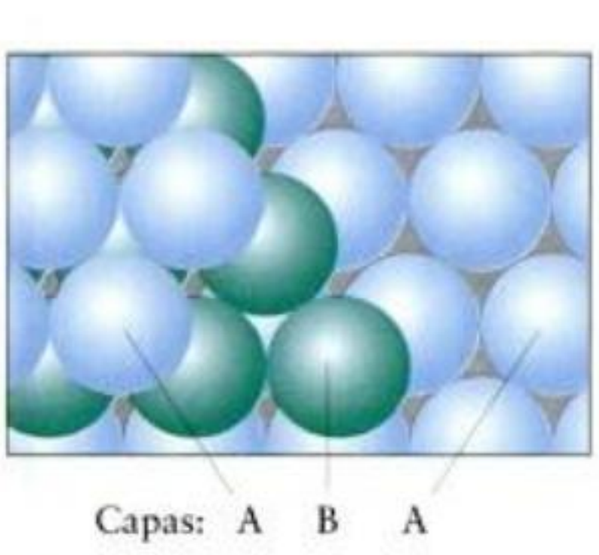


FIGURA 5.20 Cuando una tercera capa de esferas se apoya directamente sobre los átomos de la primera capa, se forma una estructura de tipo ABABAB...

CUADRO 5.4 Características típicas de los sólidos

Clase	Ejemplos	Características
metálico	elementos de los bloques *s* y *p*	maleable, dúctil, lustroso, conductor eléctrico y térmico
iónico	$NaCl$, KNO_3, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	duro, rígido, frágil; puntos de fusión y ebullición elevados; aquellos solubles en agua producen soluciones conductoras
en red	B, C, P negro, BN, SiO_2	duro, rígido, frágil; muy alto punto de fusión; insolubles en agua
molecular	$BeCl_2$, S_8, P_4, I_2, hielo, glucosa, naftaleno	puntos de fusión y ebullición relativamente bajos; frágil cuando está puro

En el cuadro 5.4 se enumeran algunos ejemplos de cada tipo de sólido y se exponen sus características.

En esta parte del capítulo, desarrollamos una comprensión de los sólidos de complejidad creciente. Comenzaremos con los sólidos metálicos, los cuales, si consisten en un solo elemento, están formados por átomos idénticos atrapados en un arreglo ordenado. Estos arreglos resultan ser una base conveniente para examinar otros tipos de sólidos. Las estructuras de los sólidos iónicos se basan en el mismo tipo de ordenamiento pero se complican por la necesidad de tener en cuenta la presencia de iones de cargas opuestas y tamaños diferentes.

Los sólidos cristalinos tienen un ordenamiento interno regular de sus átomos o iones; los sólidos se clasifican en metálicos, iónicos, moleculares o en red.

5.9 Sólidos metálicos

Los cationes de un metal se mantienen unidos por su interacción con el mar formado por los electrones que han perdido (recuérdese la figura 1.48). Por ejemplo, el sodio metálico consiste en iones Na^+ que se mantienen juntos por los electrones que están dispersos por todo el sólido, con un electrón por cada catión. Dado que la interacción entre los iones y los electrones es la misma en cualquier dirección, el ordenamiento de los cationes puede verse como el de esferas duras apiladas. Resulta que podemos explicar las estructuras y propiedades de muchos metales si suponemos que las esferas que representan a los cationes adoptan una **estructura compacta,** en la cual las esferas se apilan con el menor desperdicio de espacio, como naranjas en exposición (fig. 5.18).

Para ver cómo apilar esferas idénticas para dar una estructura empaquetada, véase la figura 5.19. En la primera capa (A) cada esfera se acomoda en el centro de un hexágono formado por otras esferas. Las esferas de la segunda capa (la superior, B) se acomodan en los huecos de la primera capa. La tercera capa de esferas se acomodará en los huecos de la segunda capa, repitiéndose el diseño una y otra vez.

La tercera capa de esferas puede añadirse de dos maneras. En el primer arreglo, las esferas se ubican en los huecos que están directamente por encima de las esferas de la primera capa (fig. 5.20). La tercera capa entonces repite a la capa A, la siguiente repite a la capa B, y así sucesivamente. Este procedimiento da como resultado un patrón de capas del tipo ABABAB..., llamada **estructura hexagonal compacta** (hcp). El patrón hexagonal en el arreglo de átomos puede verse en la figura 5.21. El magnesio y el cinc son ejemplos de metales

FIGURA 5.21 Un fragmento de la estructura formada como se describe en la figura 5.20 muestra la simetría hexagonal del acomodamiento –y que da origen a su nombre, "hexagonal compacta".

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

¿Deben romperse todos los puentes de hidrógeno cuando se funde el hielo?

acomodan menos uniformemente pero con mayor densidad (fig. 5.41). La apertura de la red en el hielo en comparación con la del líquido explica por qué tiene una menor densidad que la del agua líquida (0,92 $g \cdot cm^{-3}$ y 1,00 $g \cdot cm^{-3}$, respectivamente, a 0 °C). El benceno sólido y el tetraclorometano sólido, por el contrario, tienen densidades mayores que las de sus líquidos. Sus moléculas se mantienen en su lugar por fuerzas de London, las cuales son mucho menos direccionales que los puentes de hidrógeno, y por lo tanto pueden empaquetarse más estrechamente en el sólido que en el líquido (fig. 5.42).

Los sólidos moleculares son típicamente menos duros que los sólidos iónicos y se funden a temperaturas menores.

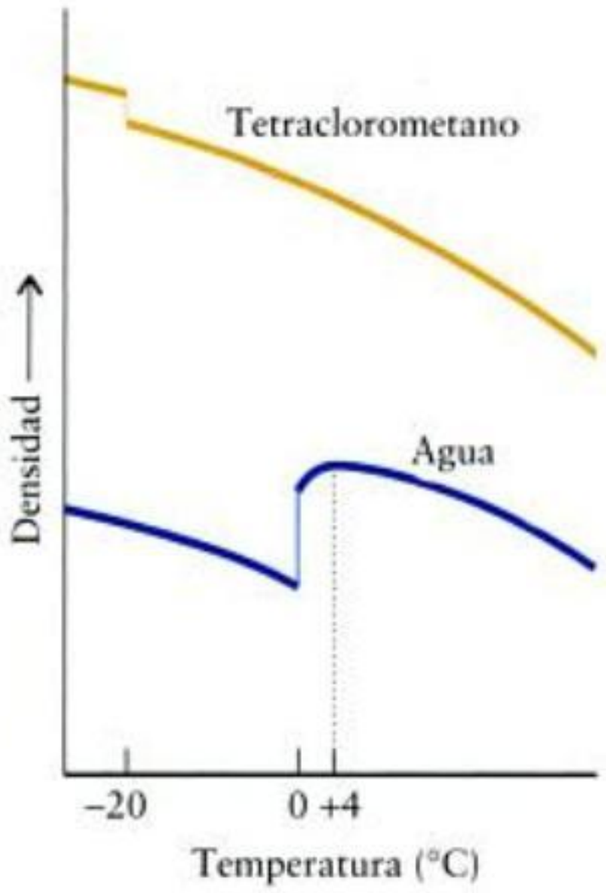


FIGURA 5.41 Variación de la densidad del agua y del tetracloroetano en función de la temperatura. Nótese que el hielo es menos denso que el agua líquida en su punto de congelamiento y que el agua tiene una densidad máxima a 4 °C.

Animación: Figure 5.41 Ice melting

Enlace multimedia

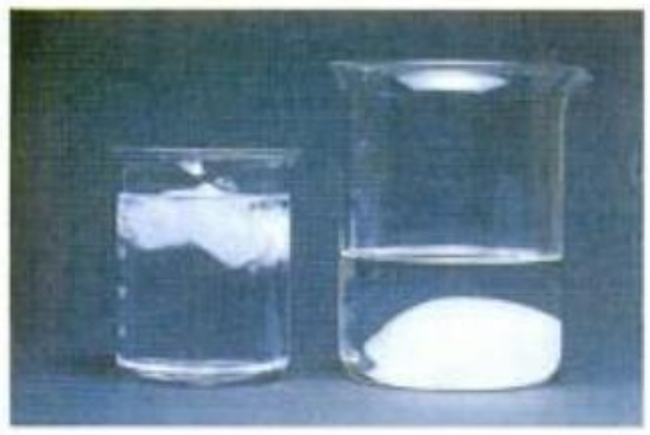


FIGURA 5.42 Como consecuencia de su estructura abierta, el hielo es menos denso que el agua líquida y flota sobre ella (izquierda). El benceno sólido es más denso que el líquido, y los "témpanos de benceno" se hunden (derecha).

5.13 Sólidos en red

Mientras que los sólidos moleculares están formados por moléculas que se mantienen juntas por fuerzas intermoleculares relativamente débiles, los átomos en los sólidos en red se unen a sus vecinos mediante fuertes enlaces covalentes que forman un entrelazado que se extiende por todo el cristal. Los sólidos en red muestran la fuerza de los enlaces covalentes que los unen mediante su dureza, rigidez y elevados puntos de fusión y ebullición.

El diamante y el grafito son sólidos elementales en red. Estas dos formas del carbono son **alótropos**, lo que significa que son formas del mismo elemento que difieren en la manera en la cual se unen los átomos. Cada átomo de C en el diamante se une covalentemente a cuatro vecinos mediante enlaces σ sp^3 con hibridación (fig. 5.43). La red tetraédrica se extiende por todo el sólido como la estructura de acero de un gran edificio. Esta estructura es responsable de la gran dureza del sólido. El diamante es tan duro que se usa como capa de protección para la punta de los taladros y como abrasivo de larga duración. Dado que es uno de los mejores conductores de calor, se usan películas delgadas de diamante como base para algunos circuitos integrados para que no se sobrecalienten. La vibración fuerte de un átomo en una parte caliente del cristal se transmite rápidamente a las partes distantes, más frías, a través de los enlaces covalentes, como si fuese el efecto de una puerta que se golpea en un edificio con estructura de acero.

El grafito, el componente más importante de la mina de los lápices, es un sólido negro, brillante, conductor de la electricidad, que se vaporiza a 3 700 °C. Consiste en láminas delgadas de átomos de carbono con hibridación sp^2 unidos covalentemente en hexágonos como un alambre de gallinero (fig. 5.44). Hay también enlaces débiles entre las láminas. En las formas del grafito disponibles comercialmente, hay muchas impurezas atrapadas entre las láminas; estos átomos debilitan los enlaces entre las láminas, débiles de por sí, y dejan que estas capas se deslicen unas sobre otras. Así, en contraste con la dureza del diamante, el gra-

Animación: Figure 5.43 Diamond

Enlace multimedia

¿Cómo se vería la estructura del diamante si se utilizaran modelos de esferas interpenetradas?

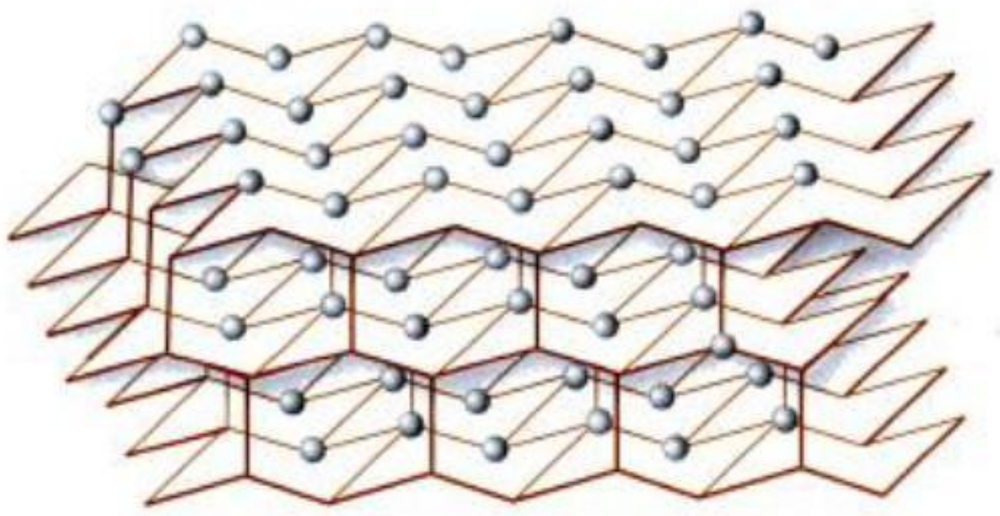


FIGURA 5.43 Estructura del diamante. Cada esfera representa la ubicación del centro de un átomo de carbono. Cada átomo forma un enlace covalente híbrido sp^3 con cada uno de sus cuatro vecinos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

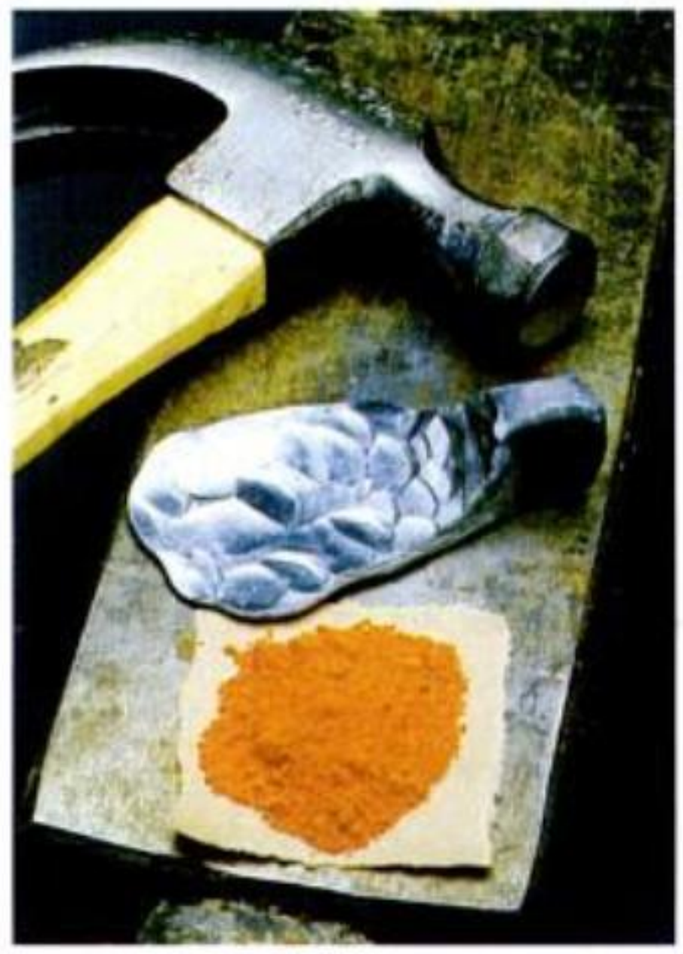
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

¿Cómo responden los átomos dentro del metal cuando éste es golpeado por un martillo?

Animación: Figure 5.46 Malleability

Enlace multimedia

(a)



(b)

FIGURA 5.46 (a) Cuando los cationes de un metal se desplazan por un golpe de martillo, los electrones móviles pueden responder inmediatamente y seguir a los cationes hacia sus nuevas posiciones, y en consecuencia el metal es maleable. (b) Esta pieza de plomo se ha aplastado con un martillo, mientras que los cristales del compuesto iónico óxido de plomo(II) de color anaranjado se han destrozado.

Las diferentes maleabilidades de los metales pueden explicarse por su estructura cristalina. La estructura cristalina de un metal tiene en general **planos deslizantes**, que son planos de átomos que bajo condiciones de estrés pueden resbalar o deslizarse unos con respecto a otros. Los planos deslizantes de una estructura ccp son los planos compactos, y la observación cuidadosa de una celda unitaria nos muestra que hay ocho pares de planos deslizantes en diferentes direcciones. Como resultado, los metales con estructuras cúbicas compactas, como el cobre, son maleables: pueden fácilmente ser doblados, achatados o golpeados para darles forma. Por el contrario, una estructura hexagonal compacta tiene solamente un par de planos deslizantes, y los metales con esta estructura, como el cinc o el cadmio, tienden a ser relativamente frágiles.

La movilidad de los electrones de valencia de un metal es la responsable de su lustre, maleabilidad y ductilidad.

5.15 Aleaciones

Las **aleaciones** son materiales metálicos formados por mezclas de dos o más metales. Se usan para muchos fines, tales como la construcción, y son fundamentales para las industrias del transporte y la electrónica. Algunas aleaciones comunes se mencionan en el cuadro 5.5. En las **aleaciones homogéneas**, los átomos de los distintos elementos se distribuyen de manera uniforme. Entre los ejemplos se incluyen el latón, el bronce y las aleaciones de las monedas. Las **aleaciones heterogéneas**, tales como la soldadura de estaño y plomo y la amalgama de mercurio utilizada a veces para componer la dentadura, consisten en una mezcla de fases cristalinas con diferentes composiciones.

Las aleaciones se examinan con más detalle en las secciones 16.13 y 16.14.

Las estructuras de las aleaciones son más complicadas que las de los metales puros porque están formadas por dos o más tipos de átomos metálicos con radios diferentes. El pro-

CUADRO 5.5. Composición de las aleaciones típicas

Aleación	Composición en porcentaje de la masa
latón	hasta un 40% de cinc en cobre
bronce	un metal diferente del cinc o el níquel en cobre (bronce para moldeado: 10% Sn y 5% Pb)
cuproníquel	níquel en cobre (aleación para monedas: 25% Ni)
peltre	6% de antimonio y 1,5% de cobre en estaño
soldadura	estaño y plomo
acero inoxidable*	más del 12% de cromo en hierro

*Para obtener información más detallada sobre aceros, véanse los cuadros 16.2 y 16.6.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

5.11 Sugiera, fundamentando la respuesta, qué sustancia de cada uno de los siguientes pares tendrá probablemente el mayor punto de fusión normal (apoye su argumento con estructuras de Lewis): (a) HCl o NaCl; (b) $C_2H_5OC_2H_5$ (dietil éter) o C_4H_9OH (butanol); (c) CHI_3 o CHF_3; (d) H_2O o CH_3OH.

5.12 Sugiera, fundamentando la respuesta, qué sustancia de cada uno de los siguientes pares tendrá probablemente el mayor punto de ebullición normal: (a) H_2S o H_2O; (b) NH_3 o PH_3; (c) KBr o CH_3Br; (d) CH_4 o SiH_4.

5.13 Utilizando el modelo VSEPR, prediga la forma de cada una de las siguientes moléculas e identifique el miembro de cada par con mayor punto de fusión: (a) PBr_3 o PF_3; (b) SO_2 o CO_2; (c) BF_3 o BCl_3.

5.14 Utilizando el modelo VSEPR, prediga la forma de cada una de las siguientes moléculas e identifique el miembro de cada par con mayor punto de ebullición: (a) BF_3 o ClF_3; (b) SF_4 o CF_4; (c) *cis*-CHCl=CHCl o *trans*-CHCl=CHCl. (Véanse las estructuras 5 y 6.)

5.15 Calcule la relación de energías potenciales para la interacción de una molécula de agua con un ión Al^{3+} y un ión Be^{2+}. ¿Cuál de estos iones atraerá más fuertemente a la molécula de agua?

5.16 Calcule la relación de energías potenciales para la interacción de una molécula de agua con un ión Ca^{2+} y un ión In^{3+}. ¿Cuál de estos iones atraerá más fuertemente a la molécula de agua?

5.17 Calcule la relación de energías potenciales para la interacción de una molécula de agua con un ión Al^{3+} y un ión Ga^{3+}. ¿Cuál de estos iones atraerá más fuertemente a la molécula de agua?

5.18 Calcule la relación de energías potenciales para la interacción de una molécula de agua con un ión Na^+ y un ión K^+. ¿Cuál de estos iones atraerá más fuertemente a la molécula de agua?

5.19 Explique las siguientes observaciones en función del tipo y la magnitud de las fuerzas intermoleculares. (a) El punto de fusión del xenón sólido es de −112 °C y el del argón sólido es de −189 °C. (b) La presión de vapor del dietil éter ($C_2H_5OC_2H_5$) es mayor que la del agua. (c) El punto de fusión del pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$, es 36,1°C, mientras que el del 2,2-dimetilpropano (también conocido como neopentano) es de 9,5 °C.

5.20 Clasifique los siguientes sólidos como iónicos, en red o moleculares: (a) cuarzo, SiO_2; (b) piedra caliza, $CaCO_3$; (c) hielo seco, CO_2; (d) sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$; (e) polietileno, un polímero de moléculas formado por cientos de unidades $—CH_2CH_2—$ repetidas.

5.21 Hemos utilizado casi indistintamente los términos "interacción intermolecular" y "fuerza intermolecular". Sin embargo, es importante diferenciar la fuerza de la energía potencial de la interacción. En la mecánica clásica, la magnitud de la fuerza, F, se relaciona con la dependencia de la distancia de la energía potencial, Ep, según $F = -dEp/dr$. ¿Cómo depende la fuerza intermolecular de la separación, para una interacción intermolecular típica que varía según $1/r^6$?

5.22 ¿Esperaría que la energía de interacción de dos moléculas polares en rotación, como se calcula en la ecuación (4), dependiera de la temperatura? Si es así, ¿esta interacción aumentaría o disminuiría con el incremento de la temperatura?

Estructura líquida

5.23 Prediga qué líquido de los siguientes pares tendrá la mayor tensión superficial: (a) *cis*-dicloroeteno o *trans*-dicloroeteno (véanse las estructuras **5** y **6**); (b) benceno a 20 °C o benceno a 60 °C.

5.24 Prediga qué sustancia de cada uno de los siguientes pares tendrá la mayor viscosidad en su forma líquida a 0 °C: (a) etanol, CH_3CH_2OH, o dimetil éter, CH_3OCH_3; (b) butano, C_4H_{10}, o propanona, CH_3COCH_3.

5.25 Ordene las siguientes moléculas en orden de viscosidad creciente a 50 °C: C_6H_5SH, C_6H_5OH, C_6H_6.

5.26 Ordene los siguientes líquidos en orden de viscosidad creciente a 25 °C: C_6H_6, CH_3CH_2OH, $CH_2OHCHOHCH_2OH$, CH_2OHCH_2OH, y H_2O. Explique su respuesta.

5.27 Los siguientes puntos de ebullición corresponden a las sustancias de la lista. Una los puntos de ebullición con las sustancias considerando las magnitudes relativas de las fuerzas intermoleculares.

p.e. (°C): −162, −88, 5, 28, 36, 64,5, 78,3, 82,5, 140, 205, 290

Sustancia: CH_4, $CH_3CHOHCH_3$, $C_6H_5CH_2OH$ (tiene un anillo bencénico), CH_3CH_3, C_5H_9OH (cíclico), $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, CH_3OH, $HOCH_2CHOHCH_2OH$; $CH_3(CH_2)_3CH_3$, CH_3CH_2OH

Nota: el punto de ebullición del $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, es de 28 °C, y el del CH_3OH es de 64,5 °C.

5.28 Las siguientes tensiones superficiales (en $mN \cdot m^{-1}$, a 20 °C) corresponden a los líquidos de la lista. Una la tensión superficial a la sustancia.

Tensión superficial: 18,43, 22,75, 27,80, 28,85, 72,75

Compuesto: H_2O, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, C_6H_6, CH_3CH_2OH, CH_3COOH

5.29 Considere la figura 5.8. (a) Explique las grandes diferencias en el punto de ebullición del H_2O y los restantes compuestos de la serie (H_2S—H_2Te). (b) Explique el aumento sostenido del punto de ebullición de la serie CH_4—PbH_4.

5.30 La superficie del vidrio contiene muchos grupos —OH que están unidos a los átomos de silicio del SiO_2, que es el componente principal del vidrio. Si el vidrio se trata con $Si(CH_3)_3Cl$ (clorometilsilano), ocurre una reacción en la que se elimina HCl y se unen átomos de oxígeno a los átomos de Si:

$$(\text{superficie del vidrio})—OH + Si(CH_3)_3Cl \longrightarrow (\text{superficie del vidrio})—OSi(CH_3)_3 + HCl$$

¿Cómo afectará este reacomodamiento a la interacción de los líquidos con la superficie del vidrio?

5.31 La altura, h, de una columna de líquido en un tubo capilar puede estimarse utilizando $h = 2\gamma/gdr$, donde γ es la tensión superficial, d es la densidad del líquido, g es la aceleración en caída libre, y r es el radio del tubo. ¿Cuál de estos líquidos llegará más alto en un tubo de 0,15 mm de diámetro a 25 °C, el agua o el etanol? La densidad del agua es de 0,997 $g \cdot cm^{-3}$ y la del etanol es 0,79 $g \cdot cm^{-3}$. Véase el cuadro 5.3.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

5.82 (a) A partir de fuentes de referencia estándar, halle los puntos de ebullición de las siguientes sustancias: metano, CH_4; etano, C_2H_6; propano, $CH_3CH_2CH_3$; butano, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ (también llamado *n*-butano); pentano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ (también llamado *n*-pentano); 2-metilpropano, $(CH_3)_3CH$ (también llamado isobutano); 2-metilbutano, $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$ (también llamado isopentano); y 2,2-dimetilpropano, $C(CH_3)_4$ (también llamado neopentano). (b) ¿Cómo varían los puntos de ebullición con el tamaño de la molécula? (c) ¿Hay una correlación entre la forma de la molécula y el punto de ebullición?

5.83 El vidrio está compuesto principalmente de silice, SiO_2, con varios óxidos agregados para modificar sus propiedades. Las diferencias en las propiedades son importantes, y se agregan distintas cantidades de compuestos oxidados para producir vidrios de aplicaciones muy diferentes gracias a ello. A menudo el material agregado es B_2O_3 y el producto se llama vidrio de borosilicato. A partir de fuentes de referencia estándar, determine cómo cambian las propiedades del vidrio cuando se aumenta la cantidad de B_2O_3.

5.84 En una solución acuosa, las moléculas o iones de soluto requieren cierto tiempo para migrar por la solución. La tasa de esta migración fija un límite superior en la velocidad en que pueden ocurrir las reacciones, ya que éstas no pueden tener lugar más rápido de lo que se proveen los iones. Este límite se conoce como la *tasa controlada por la difusión*. Se ha observado que la tasa de difusión para los iones hidrógeno es aproximadamente tres veces más rápida que para otros iones en solución acuosa. Explique el porqué de esta observación.

5.85 El hierro se corroe en presencia de oxígeno formando herrumbre, que por simplificar podemos considerar que consiste en óxido de hierro(III). Si un bloque cúbico de hierro de 1,5 cm de lado reacciona con 15,5 L de oxígeno, ¿cuál es la masa máxima de óxido de hierro(III) que puede formarse? El hierro metálico tiene una estructura bcc, y el radio atómico del hierro es de 124 pm. La reacción tiene lugar a 298 K y 1,00 atm.

5.86 Los gases reales y los vapores tienen interacciones intermoleculares. Recuerde que una ecuación de estado para un gas real es la ecuación de van der Waals, la cual se expresa en función de dos parámetros, *a* y *b*. (a) Para cada uno de los siguientes pares de gases, marque la sustancia con mayor parámetro *a* de van der Waals: (i) He y Ne; (ii) Ne y O_2; (iii) CO_2 e H_2; (iv) H_2CO y CH_4; (v) C_6H_6 y $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$. (b) Para cada uno de los siguientes pares de gases, marque la sustancia con mayor parámetro *b* de van der Waals: (i) F_2 y Br_2; (ii) Ne y F_2; (iii) CH_4 y $CH_3CH_2CH_3$; (iv) N_2 y Kr; (v) CO_2 y SO_2.

5.87 Un mineral de aparición frecuente tiene una celda unitaria en la cual los cationes metálicos, M, ocupan los vértices y los centros de las caras. Dentro de la celda unitaria, los aniones, A, ocupan los huecos tetraédricos creados por los cationes. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto M_mA_a?

5.88 Los huecos intersticiales tetraédricos y octaédricos están formados por los vacíos que aparecen cuando los aniones se acomodan en un arreglo ccp. (a) ¿Cuál de los huecos puede albergar los iones más grandes? (b) ¿Cuál es la relación de tamaños del catión metálico más grande que puede ocupar un hueco octaédrico y el más grande que puede ocupar un hueco tetraédrico manteniendo la naturaleza compacta del retículo de aniones? (c) Si la mitad de los huecos tetraédricos está ocupada, ¿cuál será la fórmula empírica del compuesto M_xA_y, donde M representa a los cationes y A los aniones?

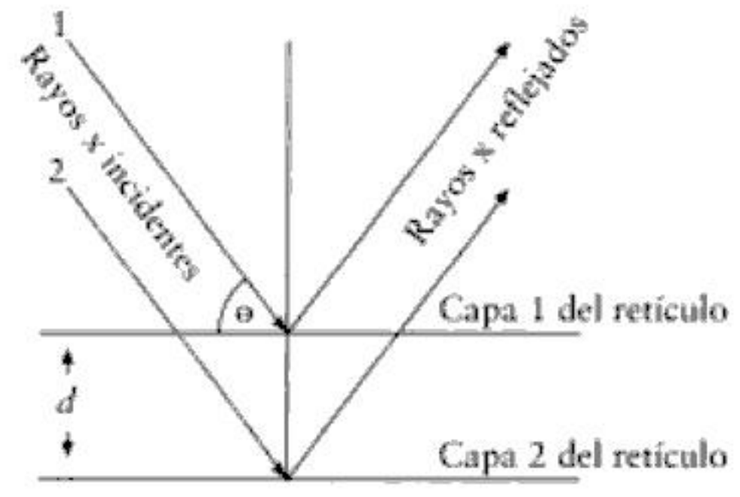
5.89 La densidad del cloruro de cesio es de 3,988 $g \cdot cm^{-3}$. Calcule el porcentaje de espacio vacío en un retículo de cloruro de cesio considerando a los iones como esferas sólidas.

5.90 Utilice la información del ejercicio 5.44 para calcular el porcentaje de espacio vacío en un retículo de fluoruro de calcio considerando a los iones como esferas sólidas. La densidad del CaF_2 es de 3,180 $g \cdot cm^{-3}$.

5.91 (a) Si un elemento puro cristaliza con un retículo cúbico primitivo, ¿qué porcentaje de la celda unitaria es espacio vacío? (b) ¿Cómo es este porcentaje en comparación con el espacio vacío en una celda unitaria fcc?

5.92 Compruebe que el porcentaje de espacio ocupado en un retículo compacto hexagonal es el mismo que en un retículo compacto cúbico. Básese en la figura 5.21.

5.93 El siguiente diagrama muestra dos planos reticulares a partir de los cuales se difractan dos rayos x paralelos. Si los dos rayos x incidentes están en fase, demuestre que la ecuación de Bragg $2d \sin \theta = n\gamma$ es verdadera cuando *n* es un número entero. Básese en la técnica 3 sobre difracción de rayos x, que está a continuación de estos ejercicios.



5.94 Los rayos x generados por el cobre tienen una longitud de onda de 154 pm. Si un haz de rayo x de este tipo atraviesa un cristal de NaBr, se observa un haz difractado cuando el ángulo de incidencia es de 7,42° con respecto a la superficie del cristal. ¿Cuál es el espacio mínimo entre los planos del cristal que genera este haz difractado? Básese en la técnica 3 sobre difracción de rayos x, que está a continuación de estos ejercicios.

5.95 La longitud de la arista de una celda unitaria de fluoruro de litio es de 401,8 pm. ¿Cuál es el menor ángulo con el cual un haz de rayos x generados por una fuente de molibdeno (λ = 71,07 pm) debe impactar los planos que forman las caras de la celda unitaria, para que el haz sea difractado por esos planos? Básese en la técnica 3 sobre difracción de rayos x, que está a continuación de estos ejercicios.

5.96 ¿Podrían utilizarse electrones para estudios de difracción de moléculas? La energía de un electrón acelerado por una diferencia de potencial *V* (en volts) es *eV*. ¿Qué diferencia de potencial se necesita para acelerar electrones en reposo hasta que tengan una longitud de onda de 100 pm? *Sugerencia*: use la relación de De Broglie y el hecho de que la aceleración de un electrón hasta una energía de *eV* provee una energía cinética de $\frac{1}{2}m_e v^2$. Básese en la técnica 3 sobre difracción de rayos x, que está a continuación de estos ejercicios.

5.97 ¿Podrían utilizarse neutrones para estudios de difracción de moléculas? La energía cinética promedio de los neutrones en un haz a temperatura T es $\frac{1}{2}kT$, donde *k* es la constante de Boltzmann. ¿Qué temperatura se necesita para lograr una

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

6

TERMODINÁMICA: *primera ley*

¿Cuáles son las ideas principales? El calor y el trabajo son maneras equivalentes de cambiar la energía de un sistema. La energía total de un sistema aislado es constante. El cambio de entalpía que acompaña un proceso es igual al calor liberado a presión constante.

¿Por qué necesitamos saber esto? La termodinámica es central para la química. Explica por qué las reacciones tienen lugar y nos permite predecir cuánto calor liberan y cuánto trabajo pueden realizar. También participa en cada parte de nuestras vidas. Por ejemplo, el calor emitido cuando se queman los combustibles se utiliza para comparar el valor de los combustibles; de manera similar, los recursos de energía de los alimentos procesados figuran en los rótulos. El material de este capítulo proporciona una base para los capítulos siguientes, en particular para el 7, que se refiere a la fuerza impulsora de las reacciones químicas.

¿Qué conocimientos previos necesitamos? En este capítulo se supone que conocemos acerca de la energía (sección A) y la ley del gas ideal (cap. 4). Algunas de las explicaciones se refieren a las fuerzas intermoleculares (secciones 4.13 y 5.1-5.5). El material presenta las introducciones a los enlaces iónicos y fuerzas de enlaces en las secciones 2.1, 2.2, 2.15 y 2.16.

SISTEMAS, ESTADOS Y ENERGÍA
6.1 Sistemas
6.2 Trabajo y energía
6.3 Trabajo de expansión
6.4 Calor
6.5 Medición del calor
6.6 Primera ley
6.7 Funciones de estado
6.8 Interludio molecular: origen de la energía interna

ENTALPÍA
6.9 El calor se transfiere a presión constante
6.10 Capacidades caloríficas a volumen y presión constantes
6.11 Interludio molecular: origen de las capacidades caloríficas de los gases
6.12 Entalpía del cambio físico
6.13 Curvas de calentamiento

ENTALPÍA DEL CAMBIO QUÍMICO
6.14 Entalpías de reacción
6.15 Relación entre ΔH y ΔU
6.16 Entalpías de reacción estándar
6.17 Combinación de entalpías de reacción: ley de Hess
6.18 Rendimiento de calor de las reacciones
6.19 Entalpías de formación estándar
6.20 Ciclo de Born-Haber
6.21 Entalpías de enlace
6.22 Variación de la entalpía de reacción con la temperatura

La **termodinámica**, el estudio de la transformación de energía, se basa en dos leyes de la naturaleza. La *primera ley* se ocupa de seguir el rastro de los cambios de la energía. Permite calcular cuánto calor produce una reacción. La *segunda ley*, que es el tema del capítulo 7, explica por qué tienen lugar algunas reacciones químicas pero otras no. Ambas leyes son resúmenes de experiencia con materia y son independientes de cualquier modelo que podríamos tener de su estructura microscópica. Es posible hacer termodinámica incluso si no se cree en la existencia de los átomos. Sin embargo, mediante el empleo de modelos basados en el comportamiento de los átomos y las moléculas para describir estas leyes, profundizamos nuestra comprensión de las propiedades de la materia. El eslabón entre las propiedades de los átomos y la materia es la **termodinámica estadística**, la interpretación de las leyes de la termodinámica en función del comportamiento *promedio* de grandes cantidades de átomos y moléculas que forman una muestra típica. Nos moveremos hacia adelante y hacia atrás entre estos niveles de explicación.

Este capítulo presenta la primera ley de la termodinámica y sus aplicaciones en tres partes principales. La primera parte aborda los conceptos básicos de la termodinámica y los fundamentos experimentales de la primera ley. La segunda se dedica a la entalpía, una magnitud muy utilizada en la termodinámica química y se la usa para caracterizar los cambios físicos. La tercera parte aplica el concepto de entalpía a diversos cambios químicos.

SISTEMAS, ESTADOS Y ENERGÍA

En algún momento se consideró que el calor era un líquido denominado *calórico*, el cual fluía de una sustancia caliente a una más fría. El ingeniero francés Sadi Carnot (fig. 6.1), que ayudó a formular las bases de la termodinámica, consideró que el trabajo resultaba del flujo calórico, como cuando el agua hace girar una rueda hidráulica. Algunas de sus conclusiones subsisten, si bien ahora sabemos que el calórico es un mito. Cerca de 25 años después de que Carnot propusiera sus ideas a comienzos del siglo XIX, el físico inglés James Joule (fig. 6.2) mostró que tanto el calor como el trabajo son formas de energía.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Si la presión externa es cero (un vacío), se deduce de la ecuación (4) que $w = 0$: *un sistema no realiza trabajo de expansión cuando se expande en el vacío*, porque no hay fuerza opuesta. Usted no realiza trabajo al empujar si no hay nada para empujar en contra. La expansión contra la presión cero se denomina **expansión libre**. Durante la expansión libre no se realiza ningún trabajo.

En unidades SI, la presión externa se expresa en pascales (1 Pa = 1 $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$, sección 4.2) y el cambio en el volumen se expresa en metros cúbicos (m^3). El producto de 1 Pa y 1 m^3 es

$$1\ Pa \cdot m^3 = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} \times 1\ m^3 = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} = 1\ J$$

Por consiguiente, si trabajamos en pascales y metros cúbicos, el trabajo se obtiene en joules. Sin embargo, podríamos haber expresado la presión en atmósferas y el volumen en litros. En este caso, puede ser necesario convertir la respuesta (en litro-atmósferas) en joules. El factor de conversión se obtiene si se considera que 1 L = 10^{-3} m^3 y 1 atm = 101,325 Pa exactamente; entonces

$$1\ L \cdot atm = 10^{-3}\ m^3 \times 101{,}325\ Pa = 101{,}325\ Pa \cdot m^3 = 101{,}325\ J \text{ (exactamente)}$$

EJEMPLO 6.1 Ejercicio de muestra: cálculo del trabajo realizado cuando se expande un gas

Si se supone que un gas se expande 500 mL (0,500 L) contra una presión de 1,20 atm, ¿cuánto trabajo se hace en la expansión?

SOLUCIÓN Se utiliza la ecuación (4) para calcular el trabajo y entonces se convierten los litro-atmósferas en joules.

Paso 1 Calcular el trabajo realizado, $w = -P_{ex}\Delta V$.

$$w = -(1{,}20\ atm) \times (0{,}500\ L) = -0{,}600\ L \cdot atm$$

Paso 2 Convertir a joules.

$$w = -(0{,}600\ L \cdot atm) \times \left(\frac{101{,}325\ J}{1\ L \cdot atm}\right) = -60{,}8\ J$$

El signo negativo en $w = -60{,}8$ J significa que la energía interna disminuye 60,8 J cuando el gas se expande y el sistema realiza 60,8 J de trabajo sobre su entorno.

AUTOEVALUACIÓN 6.1A El agua se expande cuando se congela. ¿Cuánto trabajo realizan 100 g de agua cuando se congelan a 0 °C y hacen estallar una cañería de agua que ejerce una presión opuesta de 1070 atm? Las densidades del agua y del hielo a 0 °C son de 1,00 $g \cdot cm^{-3}$ y 0,92 $g \cdot cm^{-3}$, respectivamente.

[*Respuesta*: $w = -0{,}9$ kJ]

AUTOEVALUACIÓN 6.1B Los gases en los cuatro cilindros de un motor de automóvil se expanden de 0,22 L a 2,2 L durante un ciclo de encendido. Si se supone que el tren de engranaje mantiene una presión constante de 9,60 atm en los gases, ¿cuánto trabajo puede hacer el motor en un ciclo?

Ahora consideremos un gas que se expande contra una presión externa *cambiante*. En particular, consideremos el caso muy importante de expansión "reversible" de un gas ideal. En el lenguaje cotidiano, un proceso reversible es aquel que puede tener lugar en cualquier dirección. Este uso común es perfeccionado en ciencia: en termodinámica, un **proceso reversible** es el que puede invertirse por un cambio *infinitesimal* en una variable. Por ejemplo, si la presión externa se equipara exactamente con la presión del gas en el sistema, entonces el pistón no se mueve en ninguna dirección. Si la presión externa aumenta en una cantidad infinitesimal, el pistón se acerca. Si, en cambio, la presión externa se reduce en una cantidad infinitesimal, el pistón se aleja. La expansión contra una presión externa que difiere por una cantidad finita (mensurable) de la presión del sistema es un **proceso irreversible** en el sentido de que un cambio infinitesimal en la presión externa no invierte la dirección del trayecto del pistón. Por ejemplo, si la presión del sistema es de 2,0 atm en alguna fase de expansión y la presión externa es de 1,0 atm, entonces un cambio infinitesimal en la última no convierte la expansión en compresión. Los procesos reversibles son de máxima importancia en termodinámica y los encontraremos muchas veces.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

6.6 Primera ley

Hasta ahora, hemos considerado la transferencia de energía como trabajo o calor en forma separada. Sin embargo, en muchos procesos la energía interna cambia como resultado de ambos, trabajo y calor. Por ejemplo, cuando una chispa enciende la mezcla de vapor de gasolina y aire en el motor de un automóvil en movimiento, el vapor se quema y expande, lo cual transfiere energía a su entorno como trabajo y calor. En general, el cambio en la energía interna de un sistema es el resultado neto de ambos tipos de transferencias; por eso combinamos las ecuaciones (4) y (6) y escribimos

$$\Delta U = q + w \qquad (8)^*$$

Esta expresión resume el hecho experimental de que ambos, calor y trabajo, son maneras de transferir la energía y cambiar la energía interna de un sistema (su contenido de energía total).

AUTOEVALUACIÓN 6.2A Un motor de automóvil realiza 520, kJ de trabajo y pierde 220, kJ de energía como calor. ¿Cuál es el cambio en la energía interna del motor? Considere el motor, el combustible y la emanación de gases como un sistema cerrado.

[*Respuesta:* −740, kJ]

AUTOEVALUACIÓN 6.2B Un sistema se calentó mediante el uso de 300, J de calor; sin embargo, se encontró que su energía interna disminuyó 150, J (así, $\Delta U = -150$ J). Calcular w. ¿El trabajo se realizó sobre el sistema o fue el sistema el que realizó el trabajo?

Es un hecho experimental –apoyado por miles de experimentos– que no es posible usar un sistema para realizar trabajo, dejarlo aislado durante algún tiempo y retornar a él para encontrar su energía interna restaurada a su valor original. La evidencia experimental de esta observación incluye el hecho de que nadie ha tenido éxito– a pesar de numerosas expresiones de deseo y otros tantos engaños– en la construcción de una "máquina de movimiento continuo", un dispositivo que produce trabajo sin usar combustible. En otros términos, la ecuación (8) es una afirmación *completa* de cómo pueden lograrse los cambios en la energía interna en un sistema cerrado: la única manera es transferir la energía dentro de él como calor o trabajo. Si se trata de un sistema aislado, esa capacidad incluso se elimina y la energía interna no puede cambiar en absoluto. Esta observación se conoce como la **primera ley de la termodinámica** que establece:

La energía interna de un sistema aislado es constante.

La primera ley está estrechamente relacionada con la conservación de energía (sección A) pero va más allá: el concepto de calor no se aplica a las partículas individuales tratadas en la mecánica clásica.

La ley es la base de la **calorimetría**, el uso de un calorímetro para estudiar los cambios de calor en los sistemas. El calorímetro y su contenido constituyen un sistema aislado y todo el calor emitido (o absorbido) por el proceso es absorbido (o liberado) por el calorímetro.

Ahora comenzamos a aplicar la primera ley. Para hacerlo, es necesario saber qué tipo de sistemas estamos estudiando. En un sistema aislado no es posible ningún cambio de energía y $\Delta U = 0$. Si el sistema tiene paredes **adiabáticas**, paredes térmicamente aislantes, como las de un termo, la energía solo puede transferirse como trabajo. Las paredes que permiten la transferencia de energía como calor se denominan **diatérmicas**. Un frasco de vidrio común es un recipiente diatérmico.

La palabra *adiabático* proviene de la palabra griega que significa "no atravesar".

Supongamos que una reacción química tiene lugar dentro de un recipiente rígido y sellado con paredes diatérmicas. Podríamos pensar en un trozo de carbonato de calcio mantenido a una temperatura alta dentro de un recipiente hasta que se haya descompuesto en óxido de calcio y dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Se produce gas pero, como las paredes son rígidas, el sistema no puede realizar el trabajo mediante la expansión. Es decir, *un sistema mantenido a volumen constante no puede realizar el trabajo de expansión*. También supongamos que el sistema no puede efectuar ningún otro tipo de trabajo: por ejemplo, la reacción no tiene lugar dentro de una celda eléctrica y por eso no puede realizar el trabajo eléctrico. Dado que el sistema no puede realizar trabajo de expansión ni cualquier otro tipo de trabajo, sabemos que $w = 0$. Entonces, según la primera ley, y específicamente la ecuación (8), cualquier cambio en la energía interna del sistema debe originarse de la transferencia de energía como calor entre el sistema y el entorno; podemos escribir:

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Paso 2 De $w = -P_{ex}\Delta V$, $w = -(1{,}20 \text{ atm}) \times (20{,}00 - 8{,}00) \text{ L} = -14{,}4 \text{ L·atm}$

Convierta litro-atmósferas en joules. $w = -(14{,}4 \text{ L·atm}) \times \left(\frac{101{,}325 \text{ J}}{1 \text{ L·atm}}\right) = -1{,}46 \times 10^3 \text{ J} = -1{,}46 \text{ kJ}$

Calcule el trabajo total para la vía B. $w = 0 + (-1{,}46) \text{ kJ} = -1{,}46 \text{ kJ}$

De $\Delta U = q + w = 0$, $q = -w = +1{,}46 \text{ kJ}$

En la vía B se realiza menos trabajo que en la vía A porque la fuerza opuesta es mayor a lo largo de la expansión reversible que durante la expansión a presión constante. El hecho de que el trabajo es diferente para cada vía confirma que ese trabajo no es una función de estado. De manera similar, que el calor absorbido en cada vía sea diferente confirma que el calor transferido no es una función de estado. En conjunto, el cambio de estado que sucede en la vía B es igual que en la vía A; sabemos que $\Delta U = 0$ sin tener en cuenta la vía, siempre que el gas sea ideal. En resumen,

	ΔU	q	w
Para la vía reversible:	0	+2,22 kJ	−2,22 kJ
Para la vía irreversible:	0	+1,46 kJ	−1,46 kJ

AUTOEVALUACIÓN 6.4A Suponga que 2,00 moles de CO_2, tratado como un gas ideal, a 2,00 atm y 300 K son comprimidos en forma isotérmica y reversible a la mitad de su volumen original antes de utilizarlos para producir agua gasificada. Calcule w, q y ΔU.

[*Respuesta:* $w = +3{,}46$ kJ, $q = -3{,}46$ kJ, $\Delta U = 0$]

AUTOEVALUACIÓN 6.4B Suponga que 1,00 kJ de energía se transfiere como calor al oxígeno en un cilindro con un pistón; la presión externa es 2,00 atm. El oxígeno se expande de 1,00 L a 3,00 L contra esta presión constante. Calcule w y ΔU para el proceso completo.

Una función de estado solo depende del estado actual de un sistema. El cambio en una función entre dos estados es independiente de la vía entre ellos. La energía interna es una función de estado; el trabajo y el calor no lo son.

6.8 Interludio molecular: origen de la energía interna

La energía interna es la energía conservada en un sistema como energía cinética y energía potencial. En la sección A vimos que esa energía cinética es la energía debida al movimiento y, cuanto más rápido se moviliza una molécula, su energía cinética es mayor. Cuando calentamos un gas aumenta la velocidad promedio de las moléculas. Cuando realizamos un trabajo en un gas en un recipiente aislado también se estimulan las moléculas a moverse con más rapidez. El aumento de la velocidad promedio de las moléculas de gas se corresponde con un aumento en la energía cinética total de las moléculas y por consiguiente con un aumento en la energía interna del gas. Ya hemos visto (en la sección 4.13) que la velocidad promedio de las moléculas de gas es una indicación de la temperatura y este aumento en la energía interna también se corresponde con un aumento en la temperatura. Siempre es el caso que *un sistema a temperatura alta tiene una energía interna mayor que el mismo sistema a una temperatura más baja.*

Las moléculas en un gas pueden moverse de muchas maneras diferentes y cada modo de movimiento puede actuar como una reserva de energía (fig. 6.15). La energía cinética de un átomo o molécula cuando se mueve en masa a través del espacio se denomina **energía cinética traslacional**. Las moléculas (en contraposición con los átomos) también pueden conservar energía como **energía cinética rotacional**, la energía cinética que se origina por su movimiento rotatorio. Una tercera reserva de energía cinética para las moléculas está en la oscilación de sus átomos unos respecto de otros: esta contribución se denomina **energía cinética vibracional**; sin embargo, la mayoría de las moléculas no se excitan en forma vibracional a la temperatura ambiente y por eso, ignoramos por ahora ese modo.

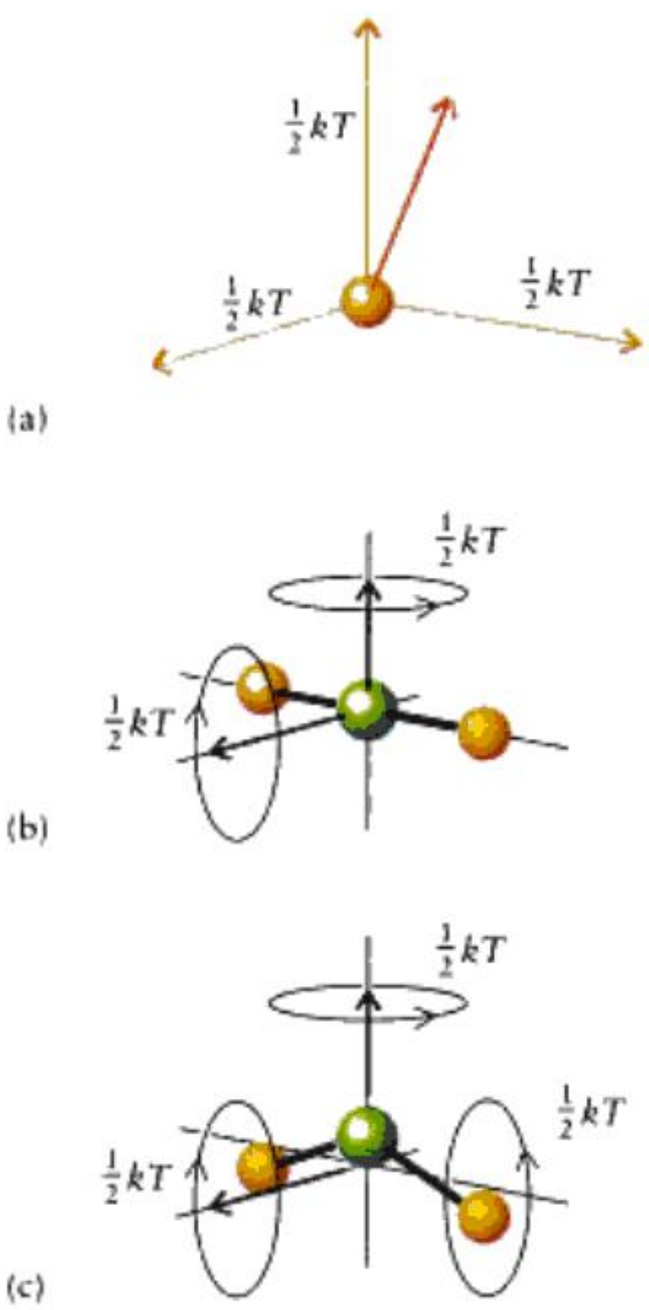


FIGURA 6.15 Modos traslacional y rotacional de átomos y moléculas y energías promedio correspondientes de cada modo a una temperatura T. (a) Un átomo o molécula puede sufrir movimiento traslacional en tres dimensiones. (b) Una molécula lineal también puede rotar alrededor de dos ejes perpendiculares a la línea de átomos. (c) Una molécula no lineal puede rotar alrededor de tres ejes perpendiculares.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

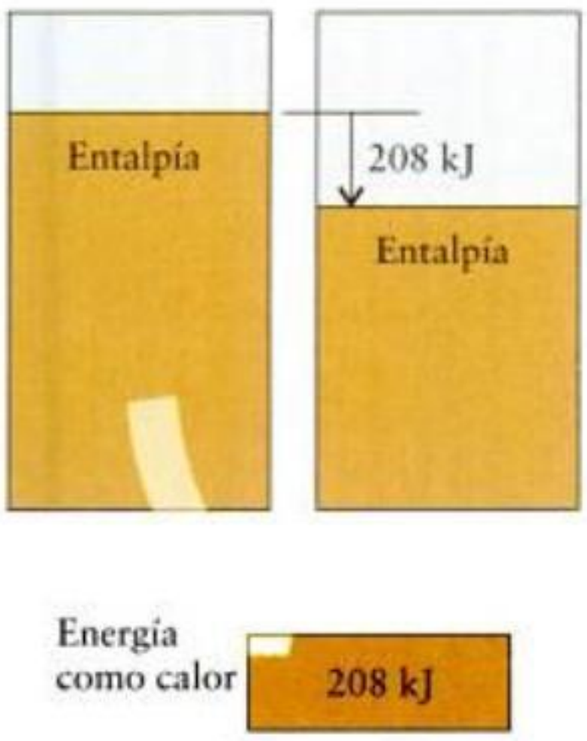


FIGURA 6.18 La entalpía de un sistema es como una medida de la altura de agua en un depósito. Cuando una reacción libera 208 kJ de calor a presión constante, el "depósito" disminuye 208 kJ y $\Delta H = -208$ kJ.

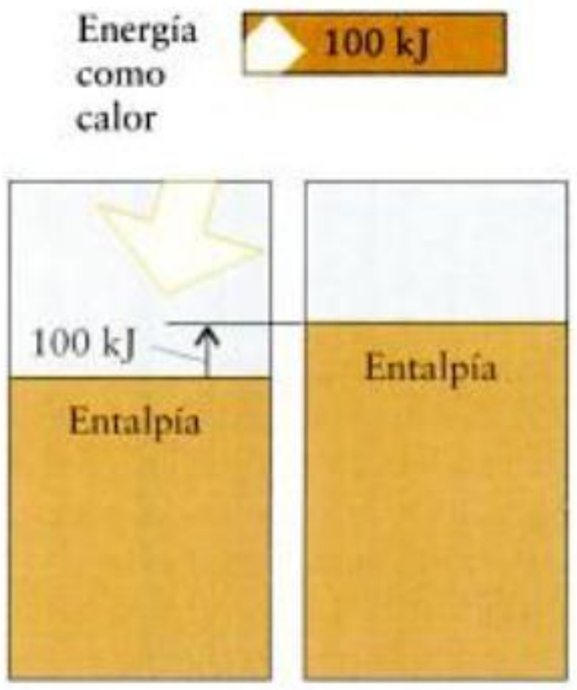


FIGURA 6.19 Si una reacción endotérmica absorbe 100 kJ de calor a presión constante, la altura de la entalpía en el "depósito" sube 100 kJ y $\Delta H = +100$ kJ.

6.10 Capacidades caloríficas a volumen y presión constantes

Como se explicó en la sección 6.5, la capacidad calorífica de una sustancia es una medida de la elevación de la temperatura que se produce cuando la sustancia se calienta. Sin embargo, la elevación de la temperatura y por consiguiente la capacidad calorífica dependen de las condiciones en las cuales tiene lugar el calentamiento porque, a presión constante, parte del calor se utiliza para realizar el trabajo de expansión y no para elevar la temperatura del sistema. Es necesario refinar nuestra definición de capacidad calorífica.

Hemos definido la capacidad calorífica, C, como la relación entre el calor proporcionado y q, y la elevación de la temperatura que produce el calor, ΔT:

Con raras excepciones, los sólidos y los líquidos se expanden cuando se los calienta, si bien en una magnitud mucho menor que los gases.

$$C = \frac{q}{\Delta T} \tag{12}$$

También hemos visto (de la primera ley) que el calor transferido a volumen constante puede identificarse con el cambio en la energía interna, ΔU. Por consiguiente, la **capacidad calorífica a volumen constante**, C_V, es

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \tag{13a}$$

De manera similar, la **capacidad calorífica a presión constante**, C_p, es

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \tag{13b}$$

Las capacidades caloríficas molares son estas cantidades divididas por la cantidad de sustancia y se escriben como $C_{V,m}$ y $C_{P,m}$.

Las capacidades caloríficas de una sustancia sólida a volumen y presión constantes son similares; lo mismo es cierto para un líquido pero no para un gas. Podemos utilizar la definición de entalpía y la ley de gases ideales para encontrar una relación cuantitativa simple entre C_p y C_V para un gas ideal.

¿CÓMO SE HACE?

Para un gas ideal, PV en la definición de entalpía, $H = U + PV$, puede reemplazarse por nRT y así

$$H = U + nRT$$

Cuando una muestra de un gas ideal se calienta, la entalpía, la energía interna y la temperatura cambian y se deduce que

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

Entonces, la capacidad calorífica a presión constante puede expresarse como

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Una vez conocida la entalpía de reacción podemos calcular el cambio de entalpía para cualquier cantidad, masa o volumen de reactivo consumido o el producto formado. Como se observa en el siguiente ejemplo, llevamos a cabo un cálculo de estequiometría como los descritos en la sección L pero con el calor tratado como un reactivo o un producto.

EJEMPLO 6.5 Determinación de una entalpía de reacción proveniente de datos experimentales

Cuando 0,113 g de benceno, C_6H_6, se queman en presencia de exceso de oxígeno en un calorímetro de presión constante calibrado con una capacidad calorífica de 551 $J\cdot(°C)^{-1}$, la temperatura del calorímetro sube 8,60 °C. Escriba la ecuación termoquímica y calcule la entalpía de reacción para

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

ESTRATEGIA Primero, observamos si la temperatura se eleva o disminuye. La elevación significa que se libera calor y por consiguiente que la reacción es exotérmica; ΔH es entonces negativa. Si la temperatura disminuye, el calor se absorbe, la reacción es endotérmica y ΔH es positiva. El cambio de entalpía se calcula a partir del cambio de temperatura multiplicado por la capacidad calorífica del calorímetro. Una vez conocido el cambio de entalpía para las masas de los reactivos utilizados, empleamos la masa molar de una especie para convertir en la entalpía de reacción que corresponde a la ecuación termoquímica.

SOLUCIÓN

Paso 1 Identificar el signo de ΔH.

La primera fase es: la temperatura aumenta, por tanto, la reacción es exotérmica y ΔH es negativa.

Paso 2 Hallar el calor transferido al calorímetro mediante el uso de la capacidad calorífica del calorímetro.

$$q_{cal} = (8{,}60°C) \times [551\ J\cdot(°C)^{-1}] = 8{,}60 \times 551\ J$$

Paso 3 Calcular el calor liberado por la reacción a partir de $q = -q_{cal}$.

$$q = -(8{,}60 \times 551)\ J$$

Paso 4 Hallar la masa molar del benceno.

$$6(12{,}01) + 6(1{,}0079)\ g\cdot mol^{-1} = 78{,}12\ g\cdot mol^{-1}$$

Paso 5 Calcular la cantidad de C_6H_6 que reacciona.

$$n(C_6H_6) = \frac{0{,}113\ g}{78{,}12\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{0{,}113}{78{,}12}\ mol$$

Paso 6 Dado que el coeficiente estequiométrico del C_6H_6 en la ecuación química es 2, calcular ΔH para 2 moles de C_6H_6.

$$\Delta H = \frac{2\ mol}{n(C_6H_6)} \times q = \frac{(2\ mol) \times (-8{,}60 \times 551)\ J}{(0{,}113/78{,}12)\ mol}$$
$$= -6{,}55 \times 10^6\ J = -6{,}55 \times 10^3\ kJ$$

Paso 7 Escribir la ecuación termoquímica.

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l),\ \Delta H = -6{,}55 \times 10^3\ kJ$$

Por consiguiente, la entalpía de reacción para la ecuación escrita es

$$\Delta H_r = -6{,}55 \times 10^3\ kJ\cdot mol^{-1}$$

AUTOEVALUACIÓN 6.9A Cuando 0,231 g de fósforo reaccionan con cloro para formar tricloruro de fósforo, PCl_3, en un calorímetro a presión constante de capacidad calorífica 216 $J\cdot(°C)^{-1}$, la temperatura del calorímetro aumenta 11,06 °C. Escriba la ecuación termoquímica para la reacción.

[***Respuesta:*** $2\ P(s) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ PCl_3(l)$, $\Delta H = -641$ kJ]

AUTOEVALUACIÓN 6.9B Cuando 0,338 g de pentano, C_5H_{12}, se queman en exceso de oxígeno para formar dióxido de carbono y agua líquida en el mismo calorímetro que el utilizado en autoevaluación 6.9A, la temperatura se eleva 76,7 °C. Escriba la ecuación termoquímica para la reacción.

Una ecuación termoquímica es la enunciación de una ecuación química y el cambio de entalpía correspondiente a los números estequiométricos de moles de las sustancias. La entalpía de la reacción es el cambio en la entalpía por mol de moléculas expresado por los números estequiométricos en la ecuación química.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

CUADRO 6.5 Entalpías de formación estándar a 25 °C (kJ·mol^{-1})*

Sustancia	Fórmula	ΔH_f°	Sustancia	Fórmula	ΔH_f°
Compuestos inorgánicos			**Compuestos orgánicos**		
amoníaco	$NH_3(g)$	–46,11	benceno	$C_6H_6(l)$	+49,0
dióxido de carbono	$CO_2(g)$	–393,51	etanol	$C_2H_5OH(l)$	–277,69
monóxido de carbono	$CO(g)$	–110,53	etino (acetileno)	$C_2H_2(g)$	+226,73
tetróxido de dinitrógeno	$N_2O_4(g)$	+9,16	glucosa	$C_6H_{12}O_6(s)$	–1268
cloruro de hidrógeno	$HCl(g)$	–92,31	metano	$CH_4(g)$	–74,81
fluoruro de hidrógeno	$HF(g)$	–271,1			
dióxido de nitrógeno	$NO_2(g)$	+33,18			
óxido nítrico	$NO(g)$	+90,25			
cloruro de sodio	$NaCl(s)$	–411,15			
agua	$H_2O(l)$	–285,83			
	$H_2O(g)$	–241,82			

*En el apéndice 2A se muestra una lista más extensa.

El fósforo es una excepción: el fósforo blanco se usa porque es mucho más fácil de obtener puro que los otros alótropos más estables.

La **entalpía de formación estándar**, ΔH_f°, de una sustancia es la entalpía de reacción estándar para la formación de una sustancia a partir de sus elementos en su *forma más estable*, como en la reacción

$$2\,C(gr) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta H^\circ = -277{,}69\ kJ$$

donde gr significa grafito, la forma más estable de carbono a las temperaturas normales. Dado que las entalpías de formación estándar se expresan en kilojoules por mol de la sustancia, informamos que ΔH_f° (C_2H_5OH, l) = –277,69 kJ·mol^{-1}. Nótese también cómo se usan la sustancia y su estado para marcar el cambio de entalpía de modo de saber de qué especie y de qué formas de esa especie estamos hablando.

La entalpía de formación estándar de un elemento en su forma más estable se define como cero; por eso escribimos, por ejemplo, ΔH_f° (O_2, g) = 0. Sin embargo, la entalpía de formación de un elemento en una forma distinta de su forma más estable no es cero. Por ejemplo, la conversión de carbono como grafito en diamante es endotérmica:

$$C(gr) \longrightarrow C(s,\ \text{diamante}) \qquad \Delta H^\circ = +1{,}9\ kJ$$

Por consiguiente, la entalpía de formación estándar del diamante se informa como ΔH_f° (C, diamante) = +1,9 kJ·mol^{-1}. Este valor implica que, a presión constante, deben proporcionarse 1,9 kJ de energía por mol de átomos de C en forma de calor para cambiar el ordenamiento de los enlaces en el grafito en el ordenamiento de los enlaces en el diamante.

Cuando un compuesto no puede sintetizarse directamente a partir de sus elementos (o la reacción es demasiado difícil para estudiar), su entalpía de formación puede hallarse a partir de su entalpía de combustión (véase ejemplo 6.10). Algunos valores se mencionan en el cuadro 6.5 y en el apéndice 2A.

Ahora veamos cómo combinar las entalpías de formación estándar para calcular una entalpía de reacción estándar. Primero, se calcula la entalpía de reacción para la formación de todos los productos a partir de sus elementos. Para este paso, se utilizan las entalpías de formación de los productos. Luego, se calcula la entalpía de reacción para la formación de todos los reactivos a partir de sus elementos. La diferencia entre estos dos totales es la entalpía estándar de la reacción (fig. 6.31):

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma n \Delta H_f^\circ\ (\text{productos}) - \Sigma n \Delta H_f^\circ\ (\text{reactivos}) \qquad (22)^*$$

En esta expresión, los n son los coeficientes estequiométricos en la ecuación química y el símbolo Σ (sigma) significa una suma. La primera suma es la entalpía total de formación

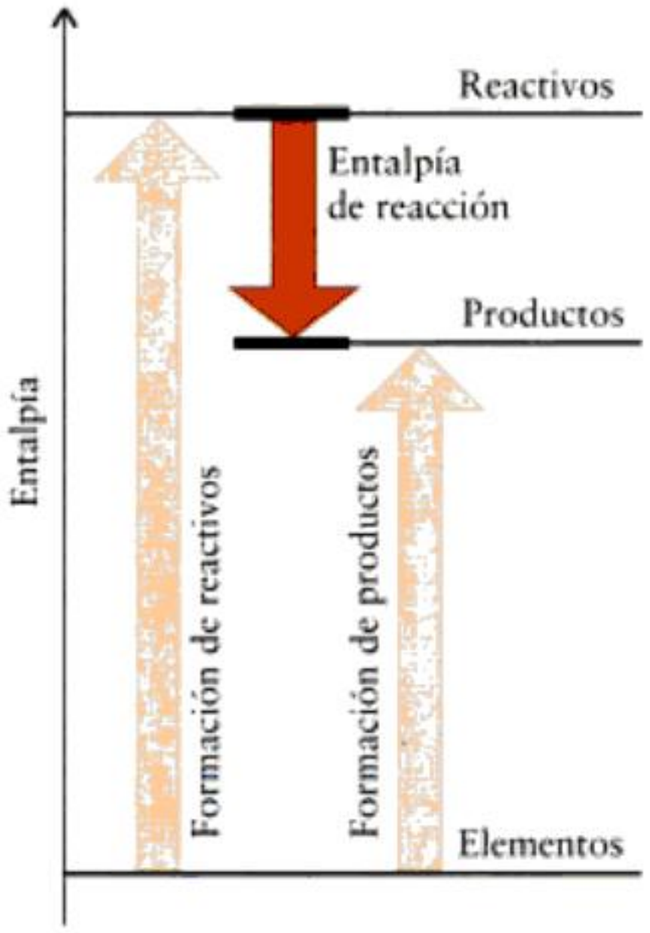


FIGURA 6.31 La entalpía de reacción puede construirse de las entalpías de formación imaginando la formación de reactivos y productos a partir de sus elementos. Entonces la entalpía de reacción es la diferencia entre las entalpías de productos y de reactivos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

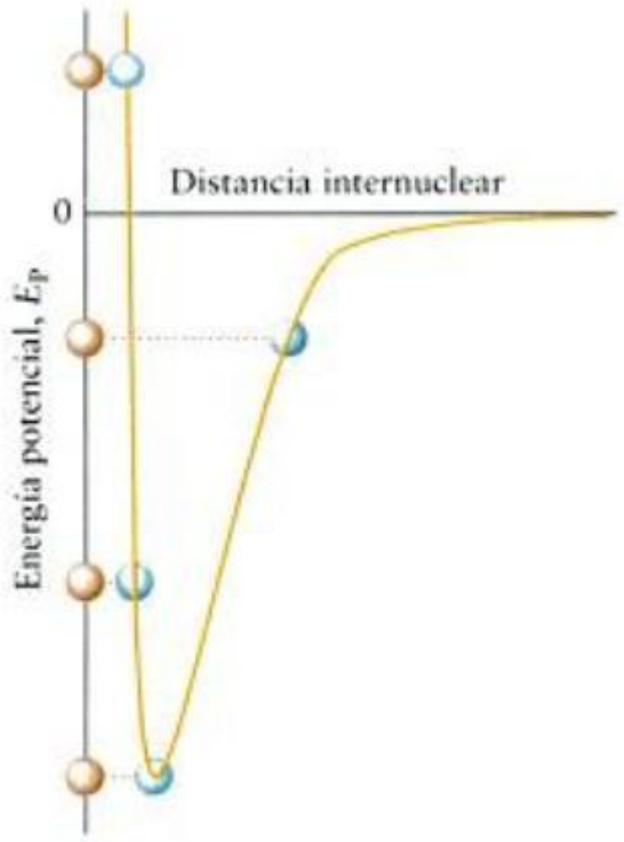


FIGURA 6.33 Variación en la energía de dos átomos a medida que cambia la longitud del enlace. La longitud del enlace en equilibrio es en la posición de energía mínima y la profundidad de la caída por debajo de la energía de los átomos separados (derecho lejano) determina la entalpía de enlace. Esta curva se asemeja a la de la figura 6.21, pero la caída es mucho más profunda y estrecha. (Véase también fig. 2.15.)

ruptura y la formación de los enlaces. La fuerza de un enlace químico se mide por la **entalpía de enlace,** ΔH_B, la diferencia entre las entalpías molares estándar ($H_m°$) de la molécula, X-Y (p. ej., $H_3C—OH$) y sus fragmentos X e Y (como CH_3 y OH):

$$\Delta H_B(X–Y) = [H_m°(X, g) + H_m°(Y, g)] - H_m°(XY, g) \qquad (24)$$

Mientras que una entalpía de red es igual al calor requerido (a presión constante) para romper un mol de sustancia iónica, una entalpía de enlace es el calor necesario para romper un mol de enlaces a presión constante. Por ejemplo, la entalpía de enlace del H_2 deriva de la ecuación termoquímica

$$H_2(g) \longrightarrow 2\ H(g) \qquad \Delta H° = +436\ kJ$$

Escribimos $\Delta H_B(H—H) = 436\ kJ·mol^{-1}$ para informar este valor y concluir que se necesitan 436 kJ de calor para disociar 1 mol $H_2(g)$ en átomos.

Todas las entalpías de enlace son positivas porque debe proporcionarse calor para romper un enlace. En otros términos, la ruptura del enlace siempre es endotérmica y la formación del enlace siempre es exotérmica. Para comprender esta conclusión con más detalle, podemos graficar la energía total de dos átomos con respecto a su separación internuclear para ver cómo la energía depende de la distancia entre los centros de los dos átomos cuando se presentan juntos para formar una molécula diatómica (fig. 6.33). La separación interatómica que corresponde a la parte inferior de la caída de la energía es la distancia entre los átomos cuando han formado un enlace (longitud del enlace). La energía asciende abruptamente cuando los núcleos se acercan demasiado, pero también cuando los átomos se separan. Una entalpía de enlace elevada significa que la caída de la energía es profunda y que se requiere mucho calor para romper el enlace. En el cuadro 6.7 se muestran las entalpías de enlace de algunas moléculas diatómicas.

CUADRO 6.7 Entalpías de enlace de moléculas diatómicas ($kJ·mol^{-1}$)

Molécula	ΔH_B
H_2	436
N_2	944
O_2	496
CO	1074
F_2	158
Cl_2	242
Br_2	193
I_2	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

En una molécula poliatómica todos los átomos ejercen una fuerza –por sus electronegatividades (sección 2.13)– sobre todos los electrones en la molécula (fig. 6.34). Como resultado, la fuerza de enlace entre un par dado de átomos varía en una magnitud pequeña de un compuesto a otro. Por ejemplo, la entalpía de enlace O—H en HO—H ($492\ kJ·mol^{-1}$) es algo diferente de la del mismo enlace en $CH_3O—H$ ($437\ kJ·mol^{-1}$). Sin embargo, estas variaciones no son muy grandes y por eso la **entalpía de enlace media,** que también se escribe como ΔH_B, es una guía para la fuerza de un enlace en cualquier molécula que contiene el enlace (cuadro 6.8). Los valores tabulados son para las muestras gaseosas porque para separar los átomos a partir de las moléculas en los líquidos y los sólidos también tendríamos que tener en cuenta las fuerzas intermoleculares.

Las entalpías de reacción pueden estimarse usando las entalpías de enlace medias para determinar la energía total requerida para romper los enlaces del reactivo y formar los enlaces del producto. Hallar una entalpía de reacción usando las entalpías de enlace es equivalente a imaginar que todos los reactivos se separan en átomos y que éstos se combinan para formar los productos. En la práctica, solo se tratan los enlaces que cambian. Dado que las entalpías de enlace se refieren a las sustancias gaseosas, para usar los valores tabulados todas las sustancias deben ser gases o convertirse a la fase gaseosa.

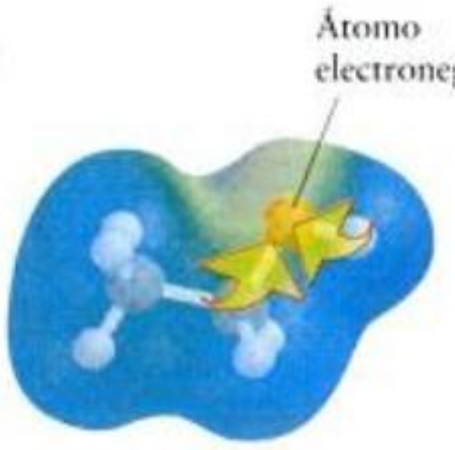


FIGURA 6.34 Diagrama del potencial electrostático del etanol, C_2H_5OH. Un átomo electronegativo (aquí, el átomo de O) puede atraer los electrones hacia sí desde las partes más distantes de la molécula. Por lo tanto, puede influir en las fuerzas de enlaces incluso entre átomos a los cuales no está adherido directamente.

EJEMPLO 6.12 Uso de las entalpías de enlace medias para estimar la entalpía de una reacción

Estimar el cambio de entalpía de reacción entre el yodoetano gaseoso y el vapor de agua:

$$CH_3CH_2I(g) + H_2O(g) \longrightarrow CH_3CH_2OH(g) + HI(g)$$

ESTRATEGIA Decidir qué enlaces se rompen y cuáles se forman. Utilizar las entalpías de enlace media del cuadro 6.8 para estimar el cambio en la entalpía cuando los enlaces se rompen en los reactivos y el cambio en la entalpía cuando se forman nuevos enlaces para

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

6.20 La entalpía de combustión del ácido benzoico, C_6H_5COOH, que a menudo se utiliza para calibrar los calorímetros es de –3227 kJ·mol^{-1}. Cuando se quemaron 1,236 g de ácido benzoico en un calorímetro, la temperatura aumentó 2,345 °C. ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro?

6.21 Calcule el trabajo para cada uno de los siguientes procesos comenzando con una muestra de gas en un ensamble de pistón con T = 305 K, P = 1,79 atm y V = 4,29 L: (a) expansión irreversible contra una presión externa constante de 1,00 atm a un volumen final de 6,52 L; (b) expansión isotérmica reversible a un volumen final de 6,52 L.

6.22 Una muestra de gas en un cilindro con un volumen de 3,42 L a 298 K y 2,57 atm se expande a 7,39 L por dos vías diferentes. La vía A es una expansión isotérmica y reversible. La vía B tiene dos pasos. En el primero, el gas se enfría a volumen constante a 1,19 atm. En el segundo paso, el gas se calienta y se deja expandir contra una presión externa constante de 1,19 atm hasta que el volumen final sea 7,39 L. Calcule el trabajo realizado por cada vía.

Entalpía

6.23 ¿Cuál es la sustancia molecular que se esperaría que tenga la capacidad calorífica molar más alta, NO o NO_2? ¿Por qué?

6.24 Explique por qué las capacidades caloríficas del metano y del etano difieren de los valores esperados para un gas ideal monoatómico y entre sí. Los valores son 35,309 J·mol^{-1}·K^{-1} para CH_4 y 52,63 J·mol^{-1}·K^{-1} para C_2H_6.

6.25 Calcule el calor liberado por 5,025 g de Kr(g) a 0,400 atm cuando se enfría de 97,6 °C a 25,0 °C a (a) presión constante y (b) volumen constante. Suponga que ese criptón se comporta como un gas ideal.

6.26 Calcule el calor que debe proporcionarse a 10,35 g de Ne(g) a 0,150 atm para elevar su temperatura de 25,0 °C a 50,0 °C a (a) presión constante y (b) volumen constante. Suponga que el neón se comporta como un gas ideal.

6.27 Calcule la contribución a la capacidad calorífica $C_{V,m}$ hecha por los movimientos moleculares para cada uno de los siguientes átomos y moléculas: (a) HCN; (b) C_2H_6; (c) Ar; (d) HBr.

6.28 Prediga la contribución a la capacidad calorífica $C_{V,m}$ hecha por los movimientos moleculares para cada uno de los siguientes átomos y moléculas: (a) BF_3; (b) N_2O; (c) HCl; (d) SO_2.

6.29 En un horno de microondas, la radiación es absorbida por el agua en el alimento y éste se calienta. ¿Cuántos fotones de longitud de onda 4,50 mm se requieren para calentar 350, g de agua de 25,0 °C a 100,0 °C, si se supone que toda la energía se usa para elevar la temperatura?

6.30 Muestras que consisten en 1 mol de N_2 y 1 mol de CH_4 están en recipientes idénticos pero separados, con las temperaturas iniciales de 500, K. Ambos gases ganan 1200, J de calor a volumen constante. ¿Los gases tienen la misma temperatura final? Si no, ¿qué gas tiene la temperatura final superior? Justifique su razonamiento.

6.31 La contribución de la alta temperatura de los modos vibracionales a la capacidad calorífica molar de un sólido a volumen constante es R para cada modo de movimiento vibracional. Por lo tanto, para un sólido atómico, la capacidad calorífica molar a volumen constante es de alrededor de $3R$. (a) La capacidad calorífica específica de un cierto sólido atómico es 0,392 J·K^{-1}·g^{-1}. El cloruro de este elemento (XCl_2) es de 52,7% de cloro por masa. Identifique el elemento. (b) Este elemento cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada de cara y su radio atómico es 128 pm. ¿Cuál es la densidad de este sólido atómico?

6.32 Estime la capacidad calorífica molar (a volumen constante) del gas anhídrido sulfuroso. Además del movimiento traslacional y rotacional, hay movimiento vibracional. Cada grado de libertad vibracional contribuye R a la capacidad calorífica molar. La temperatura necesaria para que los modos vibracionales sean accesibles puede aproximarse por $\theta = h\nu_{vib}/k$ donde k es la constante de Boltzmann. Los modos vibracionales tienen frecuencias 3,5 × 10^{13} Hz, 4,1 × 10^{13} Hz y 1,6 × 10^{13} Hz. (a) ¿Cuál es el límite de alta temperatura de la capacidad calorífica molar a volumen constante? (b) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar a volumen constante a 1000, K? (c) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar a volumen constante a temperatura ambiente?

6.33 (a) En su punto de ebullición, la vaporización de 0,579 mol CH_4(l) requiere 4,76 kJ de calor. ¿Cuál es la entalpía de vaporización del metano? (b) Un calentador eléctrico se sumergió en un frasco para hervir etanol, C_2H_5OH y 22,45 g de etanol se vaporizaron cuando se le proporcionó 21,2 kJ de energía. ¿Cuál es la entalpía de vaporización del etanol?

6.34 (a) Cuando se congelan 25,23 g de metanol, CH_3OH, se liberan 4,01 kJ de calor. ¿Cuál es la entalpía de fusión del metanol? (b) Una muestra de benceno se vaporizó a 25 °C. Cuando se le proporcionan 37,5 kJ de calor, se vaporizaron 95 g de benceno líquido. ¿Cuál es la entalpía de vaporización del benceno a 25 °C?

6.35 ¿Cuánto calor se necesita para convertir 80,0 g de hielo a 0,0 °C en agua líquida a 20,0 °C (véanse cuadros 6.2 y 6.3)?

6.36 Si partimos de 155 g de agua a 30 °C, ¿cuánto calor debemos agregar para convertir todo el líquido en vapor a 100 °C? (Véanse cuadros 6.2 y 6.3.)

6.37 Un cubo de hielo de 50,0 g a 0,0 °C se agrega a un vaso que contiene 400,0 g de agua a 45,0 °C. ¿Cuál es la temperatura final del sistema? Suponga que no se pierde calor hacia el entorno. (Véanse cuadros 6.2 y 6.3.)

6.38 Cuando se agregan 25,0 g de un metal a 90,0 °C a 50,0 g de agua a 25,0 °C, la temperatura del agua se eleva a 29,8 °C. ¿Cuál es la capacidad calorífica específica del metal?

Entalpías de reacción

6.39 El disulfuro de carbono puede prepararse a partir del coque (una forma impura de carbono) y azufre elemental:

$$4\ C(s) + S_8(s) \rightarrow 4\ CS_2(l) \qquad \Delta H^\circ = +358{,}8\ kJ$$

(a) ¿ Cuánto calor se absorbe en la reacción de 1,25 mol de S_8? (b) Calcule el calor absorbido en la reacción de 197 g de carbono con un exceso de azufre. (c) Si el calor absorbido en la reacción fue de 415 kJ, ¿cuánto CS_2 se produjo?

6.40 La oxidación de nitrógeno en el caño de escape caliente de motores a reacción y automóviles sucede por la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta H^\circ = +180{,}6\ kJ$$

(a) ¿ Cuánto calor se absorbe en la formación de 1,55 mol de NO? (b) ¿Cuánto calor se absorbe en la oxidación de 5,45 L de nitrógeno medido a 1,00 atm y 273 K? (c) Cuando se completó la oxidación de N_2 a NO en un calorímetro de bomba, el calor absorbido fue de 492 J. ¿Qué masa de gas nitrógeno se oxidó?

6.41 La combustión del octano se expresa por la ecuación termoquímica

$$C_8H_{18}(l) + 25/2\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(l)$$

$$\Delta H^\circ = -5471\ kJ$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

6.91 (a) La producción de gas de agua (un combustible industrial económico, de bajo grado) ¿es exotérmica o endotérmica? La reacción es

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g).$$

(b) Calcule el cambio de entalpía para la producción de 200 L de hidrógeno a 500 Torr y 65 °C por esta reacción.

6.92 La compañía cerealera ABC está desarrollando un nuevo tipo de cereal para el desayuno para competir con un producto rival que llaman Marca X. Se le solicita a usted que compare el contenido de energía de los dos cereales para ver si el nuevo producto de ABC tiene menor cantidad de calorías; para ello, usted quema muestras de 1,00 g de los cereales en presencia de oxígeno en un calorímetro con una capacidad calorífica de 600 J·°C^{-1}. Cuando se quemó la muestra de cereal de la Marca X, la temperatura se elevó de 300,2 K a 309,0 K. Cuándo se quemó la muestra del cereal ABC, la temperatura se elevó de 299,0 K a 307,5 K. (a) ¿Cuál es el rendimiento de calor de cada muestra? (b) Una porción de cada cereal es de 30,0 g. ¿Cómo rotularía los paquetes de los dos cereales para indicar el valor calórico para porciones de 30,0 g en joules? ¿En calorías nutricionales (kilocalorías)?

6.93 Un automóvil experimental quema hidrógeno por combustible. Al principio de un paseo de prueba, el tanque rígido de 30,0 L se llenó con hidrógeno a 16,0 atm y 298 K. Al final del paseo, la temperatura del tanque todavía era de 298 K, pero su presión era de 4,0 atm. (a) ¿Cuántos moles de H_2 se quemaron durante el paseo? (b) ¿Cuánto calor, en kilojoules, se liberó por la combustión de esa cantidad de hidrógeno?

6.94 La entalpía de combustión estándar de hexano, $C_6H_{14}(l)$, es –4163 kJ·mol^{-1}. Utilice este hecho y los valores de las entalpías de combustión de varios compuestos orgánicos encontrados en el apéndice 2A para comparar el benceno, el etanol, el hexano y el octano como posibles combustibles en la investigación de los siguientes problemas. (a) Calcule el calor producido por gramo de cada una de estas sustancias. (b) A partir de las fuentes de referencia estándares, encuentre la densidad de cada líquido y determine el calor producido por litro de líquido. (c) Usando un catálogo químico actual, clasifique los líquidos orgánicos según el costo creciente para muestras de pureza y cantidad similares. (d) Sobre la base de esta información, ¿cuál escogería como combustible?

6.95 (a) Calcule el trabajo que debe hacerse contra la atmósfera para la expansión de los productos gaseosos en la combustión de 1 mol de $C_6H_6(l)$ a 25 °C y 1 bar. (b) Usando los datos del apéndice 2A, calcule la entalpía de reacción estándar. (c) Calcule el cambio en la energía interna, $\Delta U°$, del sistema.

6.96 Un sistema sufre un proceso en dos pasos. En el paso 1 absorbe 50 J de calor a volumen constante. En el paso 2 libera 5 J de calor a 1,00 atm cuando vuelve a su energía interna original. Encuentre el cambio en el volumen del sistema durante el segundo paso e identifíquelo como expansión o compresión.

6.97 Suponga que 50,0 mL de NaOH(aq) 0,500 M y 50,0 mL de HNO_3(aq), 0,500 M, ambos inicialmente a 18,6 °C, se mezclaron y agitaron en un calorímetro con una capacidad calorífica de 525,0 J·(°C)$^{-1}$ cuando estaba vacío. La temperatura de la mezcla se elevó a 20,0 °C. (a) ¿Cuál es el cambio de la entalpía para la reacción de neutralización? (b) ¿Cuál es el cambio en la entalpía para la neutralización en kilojoules por mol de HNO_3? Considere que la capacidad calorífica específica de cada solución es 4,184 J·(°C)$^{-1}$·g^{-1}.

6.98 La capacidad calorífica de un calorímetro dado es de 488,1 J·(°C)$^{-1}$. Cuando en ese calorímetro se mezclaron 25,0 mL de NaOH(aq) 0,700 M con 25,0 mL de HCl(aq) 0,700 M, ambos inicialmente a 20,00 °C, la temperatura aumentó a 21,34 °C. Calcule la entalpía de neutralización en kilojoules por mol de HCl. Suponga que la capacidad calorífica de cada rotación es 4,184 J·(°C)$^{-1}$·g^{-1}.

6.99 Considere la hidrogenación del benceno a ciclohexano que tiene lugar por el agregado secuencial de dos átomos de H en cada paso:

$$(1)\ C_6H_6(l) + H_2(g) \rightarrow C_6H_8(l) \qquad \Delta H° = ?$$

$$(2)\ C_6H_8(l) + H_2(g) \rightarrow C_6H_{10}(l) \qquad \Delta H° = ?$$

$$(3)\ C_6H_{10}(l) + H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}(l) \qquad \Delta H° = ?$$

(a) Dibuje las estructuras de Lewis para los productos de hidrogenación del benceno. Si la resonancia es posible, muestre solo una estructura de resonancia. (b) Utilice las entalpías de enlace para estimar los cambios de entalpía de cada paso y la hidrogenación total. No tenga en cuenta la deslocalización de los electrones en este cálculo. (c) Utilice los datos del apéndice 2A para calcular la entalpía de hidrogenación completa del benceno a ciclohexano. (d) Compare el valor obtenido en (c) con el obtenido en (b). Explique cualquier diferencia.

6.100 Una mezcla de gas natural se quema en un horno en una central generadora a una velocidad de 13,0 mol por minuto. (a) Si el combustible consiste en 9,3 moles de CH_4, 3,1 moles de C_2H_6, 0,40 moles de C_3H_8 y 0,20 moles de C_4H_{10}, ¿qué masa de CO_2(g) se produce por minuto? (b) ¿Cuánto calor se libera por minuto?

6.101 Robert Curl, Richard Smalley y Harold Kroto recibieron el premio Nobel de Química en 1996 por el descubrimiento de la forma de pelota de fútbol de la molécula de C_{60}. Esta molécula fundamental fue la primera de una nueva serie de alótropos *moleculares* de carbono. La entalpía de combustión de C_{60} es –25 937 kJ·mol^{-1} y su entalpía de sublimación es +233 kJ·mol^{-1}. Hay 90 enlaces en C_{60} de los cuales 60 son simples y 30 son dobles. A semejanza del benceno, C_{60} tiene un conjunto de enlaces múltiples para los que pueden dibujarse las estructuras de resonancia. (a) Determine la entalpía de formación de C_{60} a partir de su entalpía de combustión. (b) Calcule la entalpía de formación esperada de C_{60} a partir de las entalpías de enlace, si se asume que los enlaces son enlaces dobles y simples aislados. (c) ¿El C_{60} es más o menos estable que lo esperable sobre la base del modelo de enlace aislado? (d) Cuantifique la respuesta para (c) dividiendo la diferencia entre la entalpía de formación calculada de los datos de combustión y la obtenida del cálculo de entalpía de enlace por 60 para obtener un valor por carbono. (e) ¿Cómo se compara la cifra de (d) con la energía de estabilización de la resonancia por carbono del benceno (la energía de estabilización de la resonancia total del benceno es de alrededor de 150 kJ·mol^{-1})? (f) ¿Por qué podrían diferir estos valores? La entalpía de atomización de C(gr) es +717 kJ·mol^{-1}.

6.102 Normalmente, cuando el azufre se oxida, el producto es SO_2, pero también puede formarse SO_3. Cuando se quemaron 0,6192 g de azufre usando oxígeno ultrapuro en un calorímetro

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

En el lenguaje de la termodinámica, esta idea sencilla se expresa como **entropía**, S, una medida del desorden. *Baja entropía significa escaso desorden; alta entropía significa gran desorden.* Se deduce que se puede expresar el patrón identificado de la siguiente manera:

- La entropía de un sistema aislado aumenta en el curso de cualquier cambio espontáneo.

Por lo tanto, el enfriamiento de un metal caliente se acompaña de un incremento en la entropía a medida que la energía difunde hacia el entorno. En este caso, el bloque y su entorno inmediato son considerados el "sistema aislado" (universo). Asimismo, la expansión de un gas se acompaña de un aumento en la entropía a medida que las moléculas se diseminan dentro del recipiente. El patrón identificado constituye una versión de la **segunda ley de la termodinámica**. La progresión natural del universo es desde el orden al desorden, desde menor a mayor entropía. Para las mediciones prácticas, se considera que una pequeña región aislada, como un matraz sellado y térmicamente aislado o un calorímetro, representan el universo.

En resumen, las cosas empeoran.

Para medir y hacer predicciones precisas respecto del desorden se requiere una definición cuantitativa de la entropía. Dado que la temperatura es constante, se desprende que un *cambio* en la entropía de un sistema puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

En la siguiente sección la definición se generaliza a cambios en los cuales la temperatura no es constante.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (1)^*$$

donde q es la energía transferida como calor y T es la temperatura (absoluta) a la cual la transferencia tiene lugar. El subíndice "rev" en la q significa que la energía debe transferirse en forma *reversible* en el sentido descrito en la sección 6.3. Para que se produzca una transferencia reversible de energía como calor, debe existir solo una diferencia infinitesimal entre las temperaturas del entorno y el sistema. Dado que el calor se mide en joules y la temperatura en kelvin, el cambio en la entropía (y la entropía misma) se mide en joules por kelvin ($J \cdot K^{-1}$).

EJEMPLO 7.1 Ejercicio de muestra: cálculo del cambio en la entropía cuando se calienta un sistema

Se coloca un matraz grande con agua en un calentador y se transfieren 100, J de energía en forma reversible al agua a 25 °C. ¿Cuál es el cambio en la entropía del agua?

SOLUCIÓN

$$\text{A partir de } \Delta S = \frac{q_{rev}}{T}, \qquad \Delta S = \frac{100.\ \text{J}}{(273{,}15 + 25)\ \text{K}} = \frac{1{,}00 \times 10^2\ \text{J}}{298\ \text{K}} = +0{,}336\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Nótese que la entropía del agua aumenta como resultado del flujo de calor hacia su interior. Se hace referencia a un "gran matraz con agua" para asegurar que la temperatura permanezca casi constante a medida que el calor se transfiere: la ecuación (1) se aplica solo a temperatura constante.

AUTOEVALUACIÓN 7.1A Calcule el cambio en la entropía de un gran bloque de hielo cuando se le quitan 50, J de energía en forma de calor a 0 °C en el congelador.

[*Respuesta:* $-0{,}18\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 7.1B Calcule el cambio en la entropía de un tanque grande de cobre fundido cuando se le quitan reversiblemente 50, J de energía en forma de calor a 1100, °C.

La definición de ΔS en la ecuación (1) tiene más sentido si se considera el significado físico de cada término. Si se transfiere una gran cantidad de energía como calor (q_{rev} grande), se provoca mucho desorden en el sistema y se espera un importante aumento correspondiente en la entropía. Este razonamiento sugiere que ΔS debería ser proporcional a q_{rev}. Por otra parte, para una determinada transferencia de energía, se espera un mayor cambio en el desorden cuando la temperatura es baja que cuando es alta. Piense cómo estornudar en una biblioteca silenciosa atraerá la atención, pero estornudar en una calle ruidosa puede pasar desapercibido. De manera similar, la energía que llega agita de

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 7.3A Calcule el cambio en la entropía molar de un gas ideal cuando se lo comprime en forma isotérmica a la mitad de su volumen inicial.

[***Respuesta:*** $-5{,}76\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 7.3B Calcule el cambio en la entropía molar del dióxido de carbono cuando se lo expande en forma isotérmica hasta 10 veces su volumen inicial (considerar al dióxido de carbono como un gas ideal).

EJEMPLO 7.4 Cálculo del cambio en la entropía con presión

Calcular el cambio en la entropía cuando se aumenta la presión de 0,321 moles de $O_2(g)$ desde 0,300 atm hasta 12,00 atm a temperatura constante.

ESTRATEGIA Se utiliza la ley de los gases ideales –específicamente, la ley de Boyle– para expresar la proporción de los volúmenes en la ecuación (3) en términos de la relación de las presiones inicial y final. Dado que la presión es inversamente proporcional al volumen (ley de Boyle), se sabe que a temperatura constante $V_2/V_1 = P_1/P_2$. Por lo tanto, se deduce de la ecuación (3) que el cambio en la entropía a temperatura constante es

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

donde P_1 es la presión inicial y P_2 es la presión final.

SOLUCIÓN

A partir de $\Delta S = nR \ln \dfrac{P_1}{P_2}$,

$$\Delta S = (0{,}321\,\text{moles}) \times (8{,}314\,47\,\text{J}{\cdot}\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times \ln \frac{0{,}300\,\text{atm}}{12{,}00\,\text{atm}}$$

$$= -9{,}85\ \text{J}{\cdot}\text{K}^{-1}$$

Como es de esperarse, la entropía disminuye en una muestra que fue comprimida a un volumen más pequeño a temperatura constante.

AUTOEVALUACIÓN 7.4A Calcule el cambio en la entropía cuando la presión de 1,50 moles de Ne(g) se aumenta en forma isotérmica desde 5,00 bar hasta 20,00 bar. Se asume un comportamiento ideal.

[***Respuesta:*** $-17{,}3\ J{\cdot}K^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 7.4B Calcule el cambio en la entropía cuando la presión de 70,9 g de gas cloro aumenta en forma isotérmica desde 3,00 kPa hasta 24,00 kPa. Se asume un comportamiento ideal.

La entropía de un sistema aumenta cuando su temperatura aumenta y también durante una expansión isotérmica.

7.4 Cambios en la entropía que acompañan los cambios en el estado físico

Se puede esperar que la entropía aumente cuando un sólido se funde y sus moléculas se tornan más desordenadas. Asimismo, cuando un líquido se vaporiza, se puede esperar un aumento aún mayor en la entropía porque sus moléculas ocupan entonces un volumen mucho más grande y sus movimientos son altamente caóticos. En esta sección, se desarrollan expresiones para el cambio en la entropía a la temperatura de transición para la presión predominante. Por ejemplo, si la presión es 1 atm, entonces estas expresiones son aplicables solo en el **punto de fusión normal**, T_f (temperatura a la cual un sólido se funde cuando la presión es de 1 atm), o el **punto de ebullición normal**, T_b (temperatura a la cual un líquido hierve cuando la presión es de 1 atm).

Para utilizar la ecuación (**1**) a fin de calcular el cambio en la entropía de una sustancia que atraviesa la transición de una fase a otra a su temperatura de transición, se necesitan recordar tres hechos:

1. A la temperatura de transición (como el punto de ebullición para la vaporización), la temperatura de la sustancia se mantiene constante a medida que se le suministra calor.

Toda la energía suministrada se utiliza para conducir la transición de fase, como la conversión de líquido en vapor, más que para aumentar la temperatura. Por lo tanto, la T en el denominador de la ecuación (**1**) es una constante y puede ser considerada igual que temperatura de transición (en kelvin).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

EJEMPLO 7.7 Ejercicio de muestra: cálculo de la entropía de un sistema

Calcular la entropía de un sólido diminuto constituido por cuatro moléculas diatómicas de un compuesto como el monóxido de carbono, CO, a $T = 0$ cuando: (a) las cuatro moléculas forman un cristal perfectamente ordenado en el cual todas las moléculas se alinean con sus átomos de C en la izquierda (imagen superior izquierda en la fig. 7.5) y (b) las cuatro moléculas presentan orientaciones al azar (pero paralelas, cualquiera de las imágenes en la fig. 7.5).

SOLUCIÓN a) Dado que $T = 0$, todo el movimiento cesa. Se espera que la muestra tenga entropía cero, porque no existe desorden en la localización ni en la energía. Este valor se confirma mediante la fórmula de Boltzmann: porque existe solo un modo de disponer las moléculas en el cristal perfecto, $W = 1$ y $S = k \ln 1 = 0$. En este caso, cada miembro del conjunto es idéntico y se puede estar seguro de que cualquier selección da como resultado el mismo microestado.

b) El número total de modos de disponer las cuatro moléculas es

$$W = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4$$

o 16 modos distintos posibles que corresponden a la misma energía total. Ahora existe solo 1 posibilidad en 16 de seleccionar un determinado microestado a partir del conjunto y por lo tanto, existe menor seguridad acerca del estado real del sistema. Por consiguiente, la entropía de este sólido diminuto es

$$S = k \ln 2^4 = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}) \times \ln 16 = 3{,}8281 \times 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}$$

Como es de esperar, la entropía del sólido desordenado es más alta que la de un sólido perfectamente ordenado.

AUTOEVALUACIÓN 7.8A Calcule la entropía de una muestra de un sólido en el cual las moléculas pueden adoptar una de tres orientaciones con la misma energía. Suponer que hay 30 moléculas en la muestra.

[***Respuesta:*** $4{,}5 \times 10^{-22}\ \text{J·K}^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 7.8B Calcular la entropía de una muestra de un sólido en el cual se supone que una molécula de benceno sustituido, C_6H_5F, puede tomar una de seis orientaciones con la misma energía. Suponer que hay 1,0 mol de moléculas en la muestra.

Para un tamaño más real de la muestra que el del ejemplo 7.7, considérese que en uno que contenga 1,00 mol de CO, que corresponde a $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de CO, cada una de las cuales podría orientarse de dos maneras distintas, hay $2^{6{,}02 \times 10^{23}}$ (un número astronómicamente grande) microestados distintos y una posibilidad de solo 1 en $2^{6{,}02 \times 10^{23}}$ de selec-

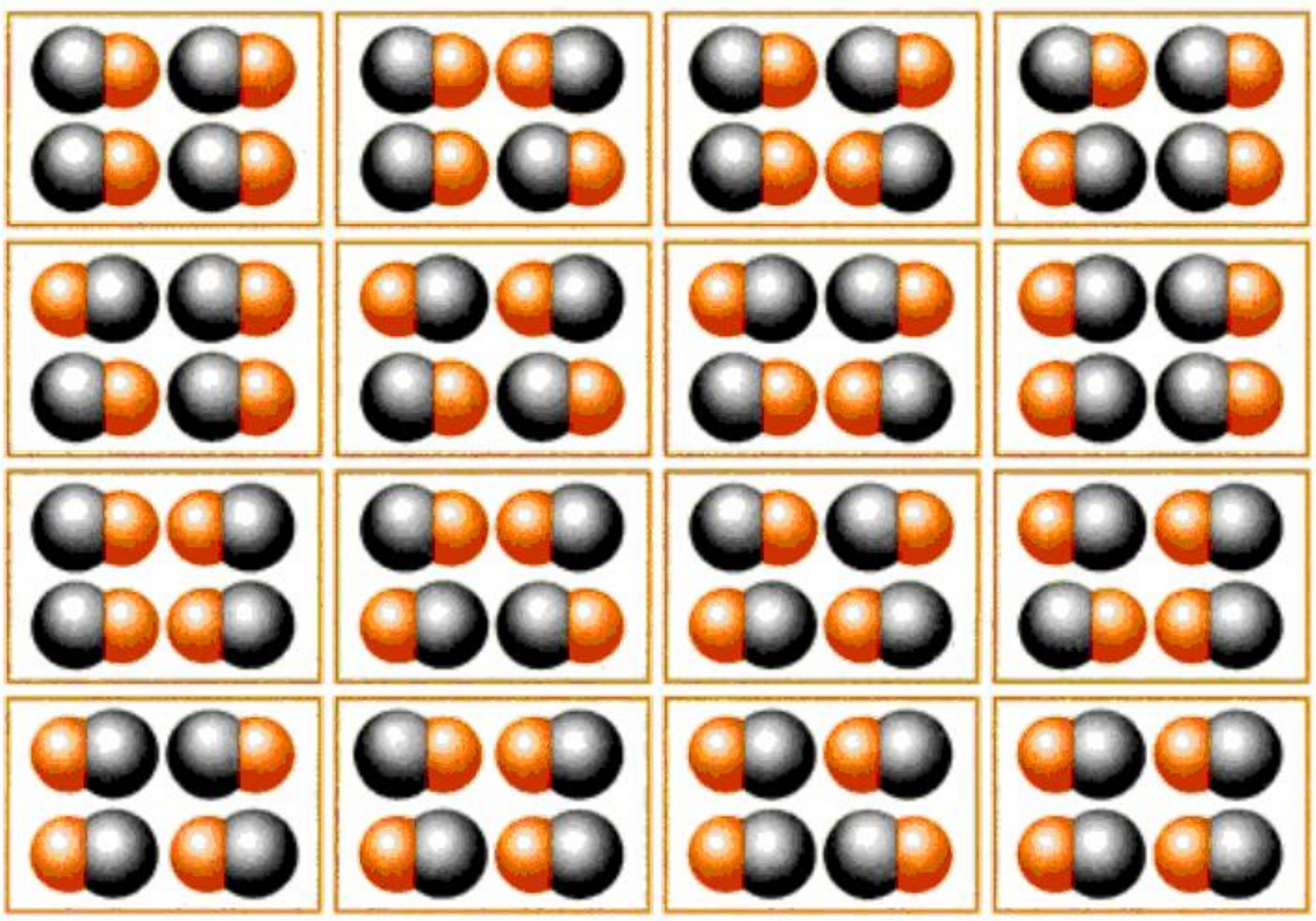


FIGURA 7.5 Una diminuta muestra de monóxido de carbono sólido formada por cuatro moléculas. Cuando existe solo un modo de disponer las moléculas de manera que todas apunten en una dirección (imagen superior izquierda), la entropía del sólido es cero. Cuando las dieciséis formas de disponer cuatro moléculas de CO están accesibles, la entropía del sólido es mayor de cero.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Gráfico interactivo: Figure 7.9 The entropy from the heat capacity

Enlace multimedia

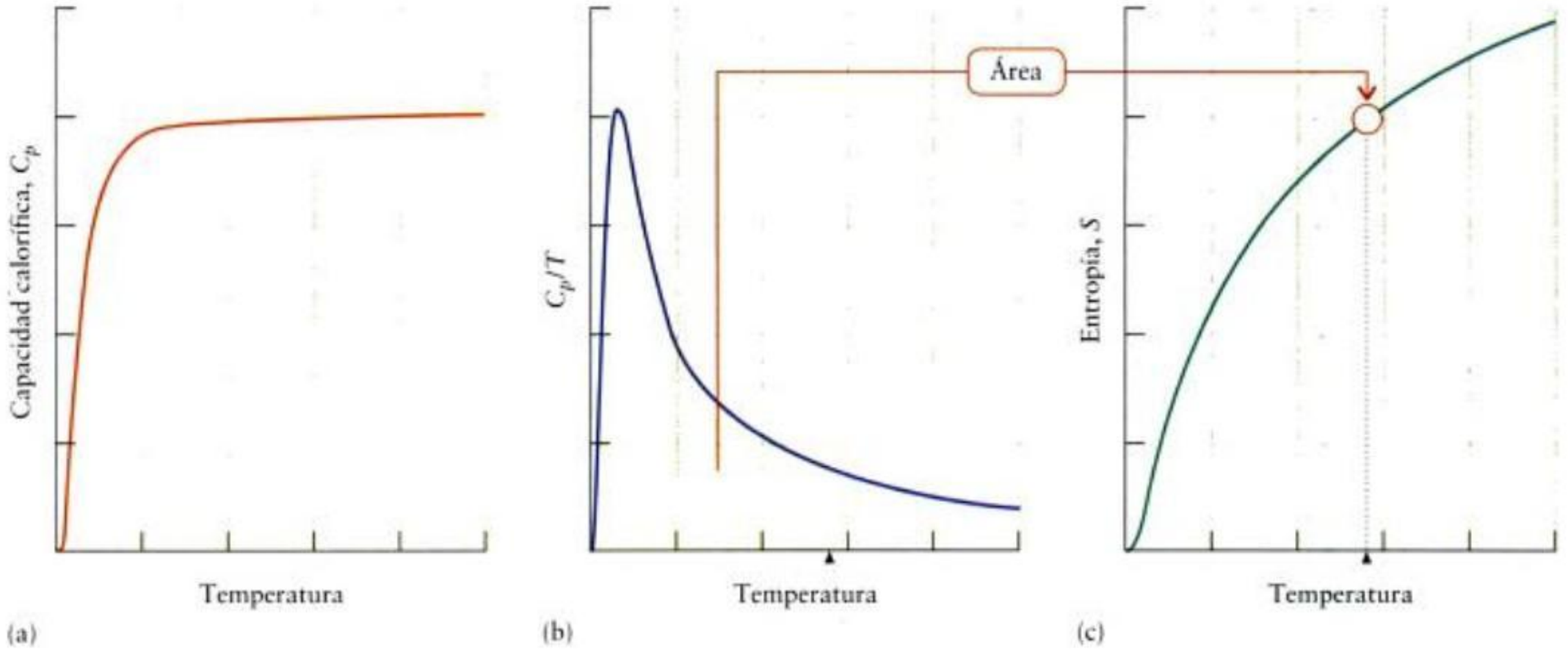


FIGURA 7.9 Determinación experimental de la entropía. (a) La capacidad calorífica (a presión constante en esta instancia) de una sustancia se determina desde un valor cercano al cero absoluto hasta la temperatura de interés. (b) El área por debajo de la curva de C_p/T frente a T se determina hasta la temperatura de interés. (c) Este área constituye la entropía de la sustancia a esa temperatura.

¿CÓMO SE HACE?

Con el fin de tener en cuenta la posibilidad de que la capacidad calorífica cambie con la temperatura, se vuelve a la expresión

$$\Delta S \text{ (calentamiento desde } T_1 \text{ hasta } T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\,dT}{T}$$

Se toman $T_1 = 0$ y $T_2 = T$, la temperatura de interés, en los límites de la integral. El calentamiento habitualmente se produce a presión constante; por consiguiente, se reemplaza C por C_p:

$$\Delta S \text{ (calentamiento desde 0 hasta } T) = \int_0^T \frac{C_p\,dT}{T}$$

Así, invocando la tercera ley y fijando $S(0) = 0$, se obtiene

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p\,dT}{T}$$

La integral de una función –en este caso, la integral de C_p/T– es el área por debajo del gráfico de la función. Por consiguiente, para medir la entropía de una sustancia, es necesario medir la capacidad calorífica (típicamente, la capacidad calorífica a presión constante) en todas las temperaturas desde $T = 0$ hasta la temperatura de interés. Luego se obtiene la entropía de la sustancia mediante el trazado de C_p/T frente a T y la medición del área debajo de la curva (fig. 7.9).

Ya se vio que

$S(T)$ = área debajo del gráfico de C_p/T en función de T, desde 0 a la temperatura de interés (7)

Si se produce transición de fase entre $T = 0$ y la temperatura de interés, entonces también se debe incluir la entropía de transición correspondiente mediante la utilización de la ecuación (5) y posiblemente la ecuación (4) (fig. 7.10). Por ejemplo, si se desease conocer la entropía del agua líquida a 25 °C, se debería medir la capacidad calorífica del hielo desde $T = 0$ (o lo más cercano posible a este valor) hasta $T = 273{,}15$ K, determinar la entropía de fusión a esa temperatura a partir de la entalpía de fusión y luego medir la capacidad calorífica del agua líquida desde $T = 273{,}15$ K hasta $T = 298{,}15$ K. El cuadro 7.3 muestra los

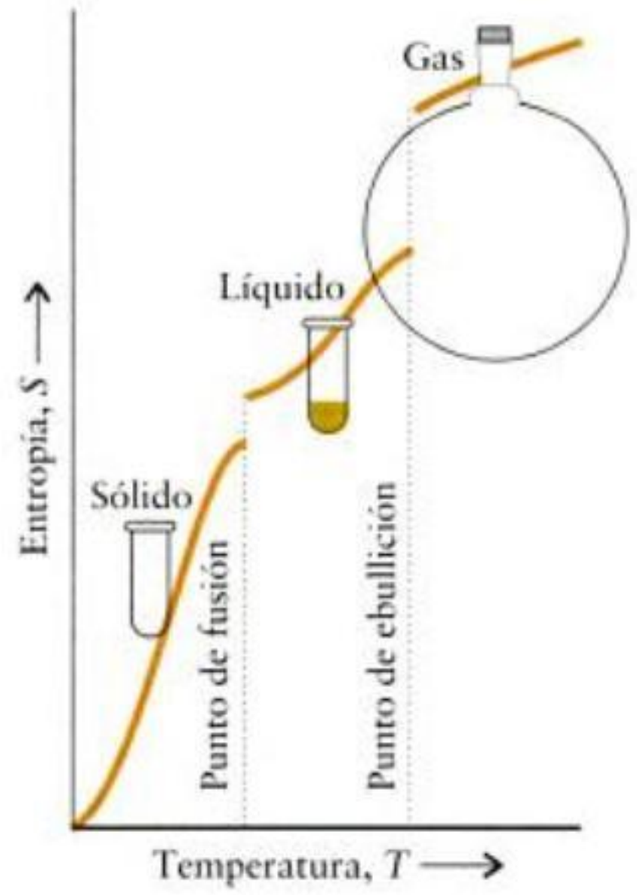


FIGURA 7.10 La entropía de un sólido aumenta a medida que se incrementa su temperatura. La entropía aumenta en forma marcada cuando el sólido se funde para formar el líquido, más desordenado, y luego vuelve a aumentar gradualmente hasta el punto de ebullición. Un segundo salto más grande en la entropía se produce cuando el líquido se vaporiza.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

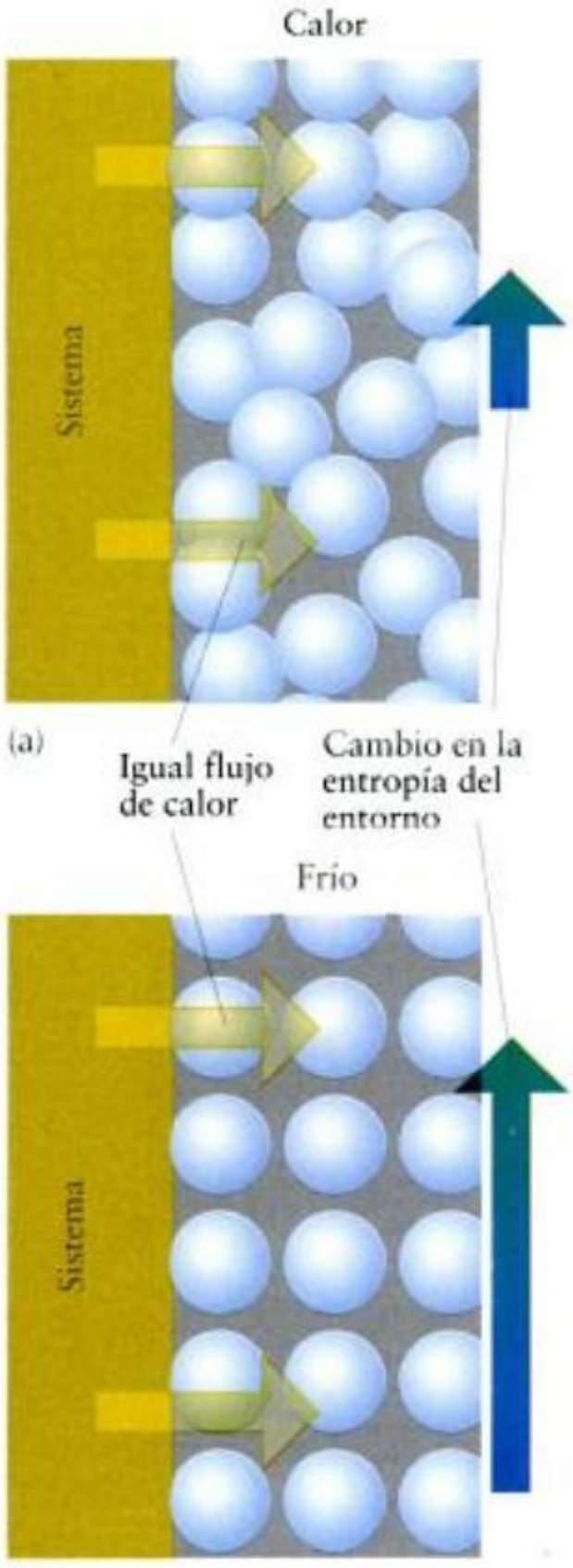


FIGURA 7.14 (a) Cuando una determinada cantidad de calor fluye hacia el interior de un entorno caliente, produce muy poco caos adicional y el aumento en la entropía es pequeño. (b) Sin embargo, cuando el entorno está frío, la misma cantidad de calor puede producir una diferencia considerable en el desorden y en consecuencia, el cambio en la entropía del entorno es grande.

de 0 °C –digamos a –10, °C– se escribe $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus} = -6{,}0\ \text{kJ·mol}^{-1}$ y $T = 263\ \text{K}$. Entonces la ecuación (10) da

$$\Delta S_{ent} = -\frac{(-6{,}0 \times 10^3\ \text{J·mol}^{-1})}{263\ \text{K}} = +23\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

Nótese que este cambio en la entropía es en efecto mayor que la disminución en la entropía del sistema, $-22{,}0\ \text{J·K}^{-1}$.

EJEMPLO 7.10 Ejercicio de muestra: cálculo del cambio en la entropía del entorno

Calcular el cambio en la entropía del entorno cuando la siguiente reacción se completa a 298 K:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92{,}22\ \text{kJ a } 298\ \text{K}$$

SOLUCIÓN La síntesis de NH_3 es exotérmica, y por lo tanto es de esperar que la entropía del entorno aumente a medida que el calor difunde hacia él.

A partir de $\Delta S_{ent} = -\dfrac{\Delta H}{T}$, $\quad \Delta S_{ent} = -\dfrac{(-9{,}222 \times 10^4\ \text{J})}{298\ \text{K}} = +309\ \text{J·K}^{-1}$

que es un aumento considerable.

AUTOEVALUACIÓN 7.12A Calcule el cambio en la entropía del entorno cuando 1,00 mol de $H_2O(l)$ se vaporiza a 90 °C y 1 bar. Considere la entalpía de vaporización del agua como $40{,}7\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

[*Respuesta:* $-112\ \text{J·K}^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 7.12B Calcule el cambio en la entropía del entorno cuando 1,00 mol de $NH_3(g)$ se condensa a líquido a –30 °C. Considere la entalpía de vaporización del amoníaco como $23{,}4\ \text{kJ·mol}^{-1}$.

El cambio en la entropía del entorno debido a un proceso que se produce a presión y temperatura constantes es igual a $-\Delta H/T$, donde ΔH es el cambio en la entalpía del sistema.

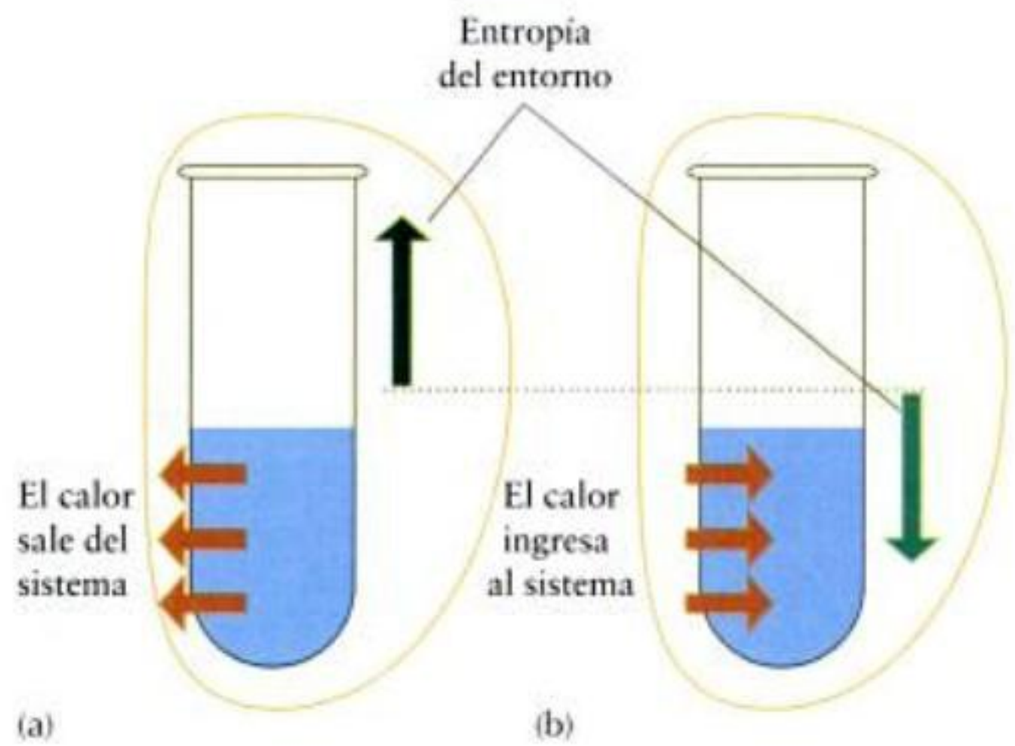


FIGURA 7.15 (a) En un proceso exotérmico, el calor se escapa hacia el entorno y aumenta su entropía. (b) En un proceso endotérmico, la entropía del entorno disminuye. Las flechas rojas representan la transferencia de calor entre el sistema y el entorno y las flechas verdes indican el cambio en la entropía del entorno.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 7.14A Determine ΔS, ΔS_{ent} y ΔS_{tot} para a) la expansión isotérmica, reversible y b) la expansión libre isotérmica de 1,00 mol de moléculas de gas ideal desde 10,00 atm y 0,200 L hasta 1,00 atm y 2,00 L a 298 K.

[*Respuestas:* a) $\Delta S = +19{,}1\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S_{ent} = -19{,}1\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S_{tot} = 0$;
b) $\Delta S = +19{,}1\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta S_{ent} = 0$; $\Delta S_{tot} = +19{,}1\ J\cdot K^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 7.14B Determinar ΔS, ΔS_{ent} y ΔS_{tot} para la compresión isotérmica, reversible de 2,00 moles de moléculas de gas ideal desde 1,00 atm y 4,00 L hasta 20,00 atm y 0,200 L a 298 K.

Un proceso es espontáneo si se acompaña de aumento en la entropía total del sistema y del entorno.

7.11 Equilibrio

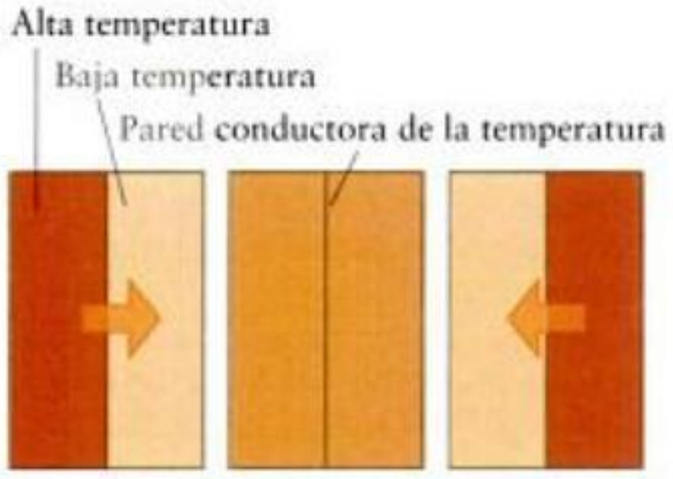


FIGURA 7.20 La energía fluye como calor desde la alta temperatura (rojo oscuro) hacia la baja temperatura (rojo claro); un sistema se encuentra en equilibrio térmico con su entorno cuando las temperaturas a ambos lados de la pared que conduce la temperatura son iguales (centro).

Los equilibrios físicos, que incluyen vaporización, sublimación, disolución y fusión, se tratan en detalle en el capítulo 8.

Si bien esta sección es corta, los principios expuestos aquí son de fundamental importancia ya que la tendencia de las reacciones a avanzar hacia el equilibrio constituye la base de gran parte de la química. El material en esta sección expone los fundamentos para los cinco capítulos siguientes, que incluyen los cambios de fase, las reacciones de ácidos y bases y las reacciones redox.

Un sistema en **equilibrio** no presenta tendencia a cambiar en ninguna dirección (directa o inversa). Tal sistema permanece en su estado actual hasta que es perturbado por el cambio de las condiciones, como la elevación de la temperatura, la disminución del volumen o la adición de más reactivos. El estado de equilibrio importante en química es el **equilibrio dinámico**, en el cual los procesos directos e inversos aún continúan pero a velocidades iguales. Por ejemplo, cuando un bloque de metal está a la misma temperatura que su entorno, se encuentra en **equilibrio térmico** con su entorno y la energía no presenta ninguna tendencia *neta* a fluir hacia adentro o hacia fuera del bloque como calor. Si bien la energía continúa fluyendo en ambas direcciones, no hay flujo *neto* (fig. 7.20). Cuando un gas confinado en un cilindro mediante un pistón tiene la misma presión que la del entorno, el sistema se encuentra en **equilibrio mecánico** con el entorno y el gas no presenta tendencia a expandirse ni a contraerse. La presión interna hace que el pistón se desplace hacia afuera, pero la presión externa hace que el pistón se desplace hacia adentro en la misma medida y no se produce ningún cambio *neto*.

Cuando un sólido, como el hielo, está en contacto con su forma líquida, como el agua, en determinadas condiciones de temperatura y presión (a 0 °C y 1 atm para el agua), los dos estados de materia se encuentran en equilibrio dinámico entre sí y no existe tendencia de una forma de materia para cambiar a otra forma. Cuando el agua sólida y líquida se encuentran en equilibrio, las moléculas de agua abandonan en forma continua el hielo sólido para formar agua líquida y las moléculas de agua abandonan continuamente la fase líquida para formar hielo. Sin embargo, dado que estos procesos se equilibran, no existe un cambio *neto*.

Cuando una mezcla de reacción química alcanza una determinada composición, la reacción parece detenerse. Una mezcla de sustancias en **equilibrio químico** no tiene tendencia a producir más productos ni a revertirse a reactivos. En el equilibrio, los reactivos siguen formando productos, pero los productos se descomponen formando reactivos a una velocidad igual y no se observa cambio *neto* de la composición.

La característica común de cualquier tipo de equilibrio dinámico es la continuación de procesos a nivel microscópico pero sin tendencia *neta* para el sistema de cambiar en dirección directa ni inversa. Es decir, ni el proceso directo ni el inverso son espontáneos. Expresado termodinámicamente,

$$\text{En equilibrio: } \Delta S_{tot} = 0 \qquad (12)^*$$

Esta condición es de gran importancia. Por ejemplo, si podemos determinar cómo varía la entropía total con la composición de una mezcla de reacción, entonces mediante la investigación de la composición a la cual $\Delta S_{tot} = 0$ se puede predecir la composición de equilibrio de la reacción. En esta composición, la reacción no tiene tendencia a formar más productos ni a descomponerse en reactivos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

7.13 Energía libre de reacción

La disminución en la energía libre como una señal indicadora del cambio espontáneo y $\Delta G = 0$ como un criterio de equilibrio son aplicables a procesos de cualquier clase, siempre que sucedan a temperatura y presión constantes. Dado que las reacciones químicas son nuestro interés principal en química, nos concentramos ahora en ellas y buscamos una manera de calcular ΔG para una reacción.

La función termodinámica usada como criterio de espontaneidad para una reacción química es la **energía de reacción de Gibbs,** ΔG_r (que se denomina "energía libre de reacción"). Esta cantidad se define como la diferencia entre la energía libre molar, G_m, de los productos y de los reactivos:

$$\Delta G_r = \Sigma n G_m(\text{productos}) - \Sigma n G_m(\text{reactivos}) \qquad (18)$$

Las n son los coeficientes estequiométricos en la ecuación química. Por ejemplo, para la formación de amoníaco, $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$:

$$\Delta G_r = 2G_m(NH_3) - [G_m(N_2) + 3G_m(H_2)]$$

Si $\Delta G_r < 0$ a una cierta composición de la mezcla de reacción, entonces la reacción es espontánea. Si $\Delta G_r > 0$ en una cierta composición, entonces la reacción inversa, la descomposición del amoníaco, es espontánea.

Los estados estándares se definen en la Sección 6.16.

La **energía de Gibbs estándar de reacción** ΔG_r°, se define como la energía libre de reacción pero en términos de energías libres molares *estándar* de los reactivos y los productos:

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma n G_m^\circ(\text{productos}) - \Sigma n G_m^\circ(\text{reactivos}) \qquad (19)$$

Es decir, la energía libre estándar de reacción es la diferencia entre la energía libre de los productos puros en sus estados estándar y la de los reactivos puros en sus estados estándar (a la temperatura especificada).

CUADRO 7.6 Ejemplos de las formas más estables de elementos

Elemento	Forma más estable a 25 °C y 1 bar
H_2, O_2, Cl_2, Xe	gas
Br_2, Hg	líquido
C	grafito
Na, Fe, I_2	sólido

Las ecuaciones (18) y (19) no son muy útiles en la práctica porque, como se destacó antes, no conocemos las energías libres *absolutas* de las sustancias. Sin embargo, se puede utilizar la misma técnica que para la entalpía de reacción estándar en la Sección 6.19, donde se asignó a cada compuesto una entalpía de formación estándar, ΔH_f°. También es posible tabular las energías libres de formación de sustancias y entonces utilizarlas para calcular ΔG_r°. La **energía de Gibbs estándar de formación,** ΔG_f° (energía libre estándar de formación), de una sustancia *es la energía libre estándar de reacción por mol para la formación de un compuesto a partir de sus elementos en su forma más estable.* La forma más estable de un elemento es el estado con la energía libre más baja (cuadro 7.6). Por ejemplo, la energía libre estándar de formación del gas yoduro de hidrógeno a 25 °C es $\Delta G_f^\circ(HI, g) = +1{,}70$ kJ·mol^{-1}. Es la energía libre estándar de reacción para $\frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ I_2(s) \rightarrow HI(g)$. Las energías libres estándar de formación de los elementos en sus formas más estables son cero y por eso $\Delta G_f^\circ(H_2, g) = 0$.

Las energías libres estándares de formación pueden determinarse de varias maneras. Una manera sencilla es combinar la entalpía estándar y los datos de entropía de los cuadros

CUADRO 7.7 Energías libres estándar de formación a 25 °C (kJ·mol^{-1})*

Sustancia	ΔG_f°	Sustancia	ΔG_f°	Sustancia	ΔG_f°
Gases		**Líquidos**		**Sólidos**	
amoníaco, NH_3	−16,45	benceno, C_6H_6	+124,3	carbonato de calcio, $CaCO_3$†	−1128,8
dióxido de carbono, CO_2	−394,4	etanol, C_2H_5OH	−174,8	cloruro de plata, AgCl	−109,8
dióxido de nitrógeno, NO_2	+51,3	agua, H_2O	−237,1		
agua, H_2O	−228,6				

* En el Apéndice 2A se dan valores adicionales.
† Calcita.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

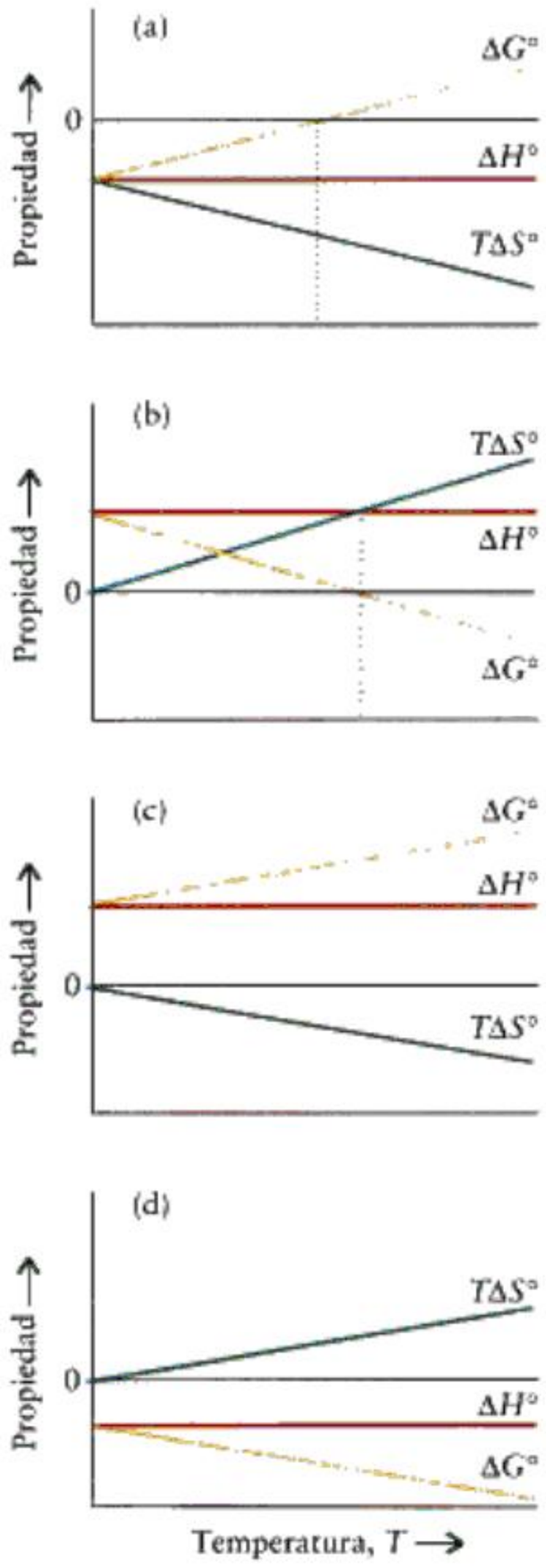


FIGURA 7.26 Efecto de un aumento en la temperatura sobre la espontaneidad de una reacción bajo condiciones estándar. En cada caso, "espontáneo" significa $\Delta G° < 0$ y "no espontáneo" significa $\Delta G° > 0$. (a) Una reacción exotérmica espontánea con entropía de reacción negativa se convierte en no espontánea a la temperatura marcada por la línea punteada. (b) Una reacción endotérmica no espontánea con una entropía de reacción positiva se convierte en espontánea a la temperatura marcada por la línea punteada. (c) Una reacción endotérmica no espontánea con entropía de reacción negativa sigue siendo no espontánea. (d) Una reacción exotérmica espontánea con entropia de reacción positiva permanece espontánea.

Esta relación importante dice que, si conocemos el cambio en la energía libre de un proceso que tiene lugar a temperatura y presión constantes, entonces conocemos de inmediato cuánto trabajo no expansivo se realiza. Por ejemplo, para la oxidación de la glucosa,

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

la energía libre estándar de reacción es $-2879\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. Por consiguiente, el trabajo de no expansión máximo asequible de 1,00 mol de $C_6H_{12}O_6(s)$, correspondiente a 180 g de glucosa, es 2 879 kJ. Dado que para construir 1 mol de enlaces peptídicos (unión entre aminoácidos) en una proteína deben hacerse alrededor de 17 kJ de trabajo, la oxidación de 180 g de glucosa puede usarse para construir hasta cerca de $(2{,}88 \times 10^3\ kJ)/(17\ kJ{\cdot}mol^{-1}) = 170$ mol de estos enlaces. En otros términos, es necesaria la oxidación de una molécula de glucosa para formar alrededor de 170 enlaces peptídicos. En la práctica, la biosíntesis se produce en forma indirecta, hay pérdidas de energía y solo pueden formarse alrededor de 10 de estos enlaces. Una proteína típica tiene varios cientos de enlaces peptídicos y deben sacrificarse varias moléculas de glucosa para construir una molécula de proteína.

El cambio en la energía libre para un proceso es igual al trabajo de no expansión máximo que el sistema puede realizar a temperatura y presión constantes.

7.15 Efecto de la temperatura

Los valores de $\Delta H_r°$ y $\Delta S_r°$ no cambian mucho con la temperatura, dado que las entalpías y las entropías tanto de los reactivos como de los productos son afectadas por la elevación de la temperatura y la diferencia entre ellas apenas cambia. Sin embargo, $\Delta G_r°$ depende de la temperatura (recuerde la T en $\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r°$) y podría cambiar el signo cuando la temperatura cambia.

Para una reacción exotérmica ($\Delta H_r°$ negativa) con una entropía de reacción negativa ($\Delta S_r°$ negativa), $-T\Delta S_r°$ contribuye un término positivo para $\Delta Gr°$. Para este tipo de reacción, $\Delta G_r°$ es negativa (y los reactivos están listos para formar los productos espontáneamente) a temperaturas bajas, pero puede tornarse positiva (y la reacción *inversa* espontánea) a temperaturas más elevadas (fig. 7.26a). La inversa es cierta para una reacción endotérmica ($\Delta H_r°$ positiva) con una entropía de reacción positiva (fig. 7.26b). En este caso, $\Delta G_r°$ es positiva a temperaturas bajas pero puede tornarse negativa cuando la temperatura se eleva al punto en que $T\Delta S_r°$ es mayor que $\Delta H_r°$. La reacción se torna espontánea cuando la temperatura es lo suficientemente elevada.

Si $\Delta H_r°$ es positiva y $\Delta S_r°$ negativa, entonces $\Delta G_r°$ es positiva a todas las temperaturas y la reacción no es espontánea en ninguna temperatura (fig. 7.26c). La inversa es cierta para una reacción para la cual $\Delta H_r°$ es negativa y $\Delta S_r°$ es positiva: $\Delta G_r°$ para este tipo de proceso es negativa y la reacción es espontánea en todas las temperaturas (fig. 7.26d).

EJEMPLO 7.17 Cálculo de la temperatura a la cual una reacción endotérmica se convierte en espontánea

Estimar la temperatura a la cual es termodinámicamente posible para el carbono reducir el óxido de hierro(III) a hierro bajo condiciones estándar por la reacción endotérmica $2\ Fe_2O_3(s) + 3\ C(s) \rightarrow 4\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$.

ESTRATEGIA Si una reacción es endotérmica, se torna espontánea a temperaturas por encima de las cuales $\Delta Gr° = \Delta H_r° - T\Delta S_r° = 0$; es decir, por encima de la temperatura a la cual $\Delta H_r° = T\Delta S_r°$, que es $T = \Delta H_r°/\Delta S_r°$. Si es exotérmica, se torna espontánea a temperaturas por debajo de las cuales $\Delta G_r° = 0$. La reacción de energía libre cambia el signo a

$$T = \frac{\Delta H_r°}{\Delta S_r°}$$

SOLUCIÓN De los datos del apéndice 2A y recordando que las entalpías estándares de formación de los elementos son cero,

$$\Delta H_r° = 3\ \Delta H_f°(CO_2, g) - 2\ \Delta H_f°(Fe_2O_3, s)$$
$$= 3(-393{,}5) - 2\ (-824{,}2)\ kJ{\cdot}mol^{-1} = +467{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

7.31 El recipiente A está lleno con 1,0 mol de átomos de un gas ideal monatómico. El recipiente B tiene 1,0 mol de átomos reunidos como moléculas diatómicas que no son activas desde el punto de vista vibracional. El recipiente C tiene 1,0 mol de átomos reunidos como moléculas diatómicas que son activas desde el punto de vista vibracional. En todos los recipientes se parte de T_i y la temperatura se eleva a T_f. Clasifique los recipientes en orden según el cambio creciente de la entropía. Explique su razonamiento.

7.32 Un vaso cerrado con un volumen de 2,5 L contiene una mezcla de neón y flúor. La presión total es de 3,32 atm a 0. °C. Cuando la mezcla se calienta a 15 °C, la entropía de la mezcla aumenta 0,345 $J \cdot K^{-1}$. ¿Qué cantidad (en moles) de cada sustancia (Ne y F_2) está presente en la mezcla?

7.33 Utilice los datos del cuadro 7.3 o del apéndice 2A para calcular la entropía estándar de reacción para cada una de las siguientes reacciones a 25 °C. Para cada reacción, interprete el signo y la magnitud de la entropía de reacción. (a) La formación de 1,00 mol de $H_2O(1)$ a partir de los elementos en su estado más estable a 298 K. (b) La oxidación de 1,00 mol de CO(g) a dióxido de carbono. (c) La descomposición de 1,00 mol de calcita, $CaCO_3(s)$, al gas dióxido de carbono y a óxido del calcio sólido. (d) La descomposición del clorato de potasio: $4\ KClO_3(s) \rightarrow 3\ KClO_4(s) + KCl(s)$.

7.34 Utilice los datos del cuadro 7.3 o del apéndice 2A para calcular la entropía estándar de reacción para cada una de las siguientes reacciones a 25 °C. Para cada reacción, interprete el signo y la magnitud de la entropía de reacción. (a) La síntesis de disulfuro de carbono a partir del gas natural (metano): $CH_4(g) + 4\ S(s, \text{rómbico}) \rightarrow CS_2(l) + 2\ H_2S(g)$. (b) La producción de acetileno a partir del carburo de calcio y del agua: $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$. (c) La oxidación de amoníaco que es el primer paso en la producción comercial de ácido nítrico: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$. (d) La síntesis industrial de urea, un fertilizante común: $CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$.

7.35 La dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica de una sustancia se escribe con frecuencia en la fórmula $C_{p,m} = a + bT + cT2$, con a, b y c constantes. Obtenga una expresión para el cambio de entropía cuando la sustancia se calienta de T_1 a T_2. Evalúe este cambio para el grafito para el cual

$a = 16{,}86\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $b = 4{,}77\ mJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y $c = -8{,}54 \times 10^5\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ calentada de 298 K a 400, K.

¿Cuál es el porcentaje de error en asumir que la capacidad calorífica es constante con su valor medio en estos límites?

7.36 A temperaturas bajas, las capacidades caloríficas son proporcionales a T^3. Muestre que, cerca de $T = 0$, la entropía de una sustancia es igual a un tercio de su capacidad calorífica a la misma temperatura.

7.37 Calcule la entropía de vaporización del agua a 85 °C, dado que su entropía de vaporización a 100 °C es 109,0 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y las capacidades caloríficas molares a presión constante del agua líquida y del vapor de agua son 75,3 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y 33,6 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, respectivamente, en este rango.

7.38 Se calientan tres muestras líquidas con masas conocidas en sus puntos de ebullición con el uso de un calentador de 500, W. Una vez que se alcanzan sus puntos de ebullición, continúa el calentamiento durante 4,0 min y parte de cada muestra se vaporiza. Después de 4,0 min, las muestras se enfrían y se determinan las masas de los líquidos restantes. El proceso se realizó a presión constante. Usando los datos siguientes, (a) calcule ΔS_{vap} y ΔH_{vap} para cada muestra. Asuma que todo el calor del calentador ingresa en la muestra. (b) ¿Qué indican los valores de ΔS_{vap} acerca del grado relativo de orden en los líquidos?

Líquido	Temperatura de ebullición (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)
C_2H_5OH	78,3	400,15	271,15
C_4H_{10}	0,0	398,05	74,95
CH_3OH	64,5	395,15	294,25

Cambios globales en la entropía

7.39 Suponga que 50,0 g de $H_2O(l)$ a 20,0 °C se mezclan con 65,0 g de $H_2O(l)$ a 50,0°C a presión atmosférica constante en un vaso térmicamente aislado. Calcule ΔS_{sis} y ΔS_{tot} para el proceso.

7.40 Suponga que 150,0 g de etanol a 22,0°C se mezclan con 250,0 g de etanol a 56,0°C a presión atmosférica constante en un vaso térmicamente aislado. Calcule ΔS_{sis} y ΔS_{tot} para el proceso.

7.41 Use la información del cuadro 6.3 para calcular los cambios en la entropía del entorno y del sistema para: (a) la vaporización de 1,00 mol de $CH_4(l)$ en su punto de ebullición normal; (b) la fusión de 1,00 mol de $C_2H_5OH(s)$ en su punto de fusión normal; (c) la congelación de 1,00 mol de $C_2H_5OH(l)$ en su punto de congelación normal.

7.42 Usar la información del cuadro 6.3 para calcular los cambios en la entropía del entorno y del sistema para: (a) la fusión de 1,00 mol $NH_3(s)$ en su punto de fusión estándar; (b) la congelación de 1,00 mol $CH_3OH(l)$ en su punto de congelación normal; (c) la vaporización de 1,00 mol de $H_2O(l)$ en su punto de ebullición normal.

7.43 Una muestra de gas ideal a 323 K ocupa inicialmente 1,67 L a 4,95 atm. Se deja que el gas se expanda a 7,33 L por dos vías: (a) expansión isotérmica, reversible; (b) expansión isotérmica libre irreversible. Calcule ΔS_{tot}, ΔS y ΔS_{ent} para cada vía.

7.44 Una muestra de gas ideal a 412 K ocupa inicialmente 12,62 L a 0,6789 atm. Se deja que el gas se expanda a 19,44 L por dos vías: (a) expansión isotérmica, reversible; (b) expansión isotérmica libre irreversible. Calcule ΔS_{tot}, ΔS y ΔS_{ent} para cada vía.

Energía libre

7.45 ¿Por qué tantas reacciones exotérmicas son espontáneas?

7.46 Explique cómo una reacción endotérmica puede ser espontánea.

7.47 Calcule el cambio de entalpía estándar, el cambio de entropía y el cambio de energía libre a 298 K para cada una de las siguientes reacciones usando los datos del apéndice 2A. Para cada caso, confirme que el valor obtenido a partir de las energías libres de formación es igual al obtenido usando la relación $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$.

(a) la oxidación de magnetita a hematites:
$2\ Fe_3O_4(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ Fe_2O_3(s)$
(b) la disolución de CaF_2 en agua: $CaF_2(s) \rightarrow CaF_2(ac)$
(c) la dimerización de NO_2: $2\ NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$

7.48 Calcule el cambio de entalpía estándar, el cambio de entropía y el cambio de energía libre para cada uno de las siguientes reacciones a 298 K usando los datos del apéndice 2A.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

8

EQUILIBRIO FÍSICO

¿Cuáles son las ideas principales? El equilibrio entre dos fases se alcanza cuando las velocidades de conversión entre ambas son las mismas en cada dirección. Las velocidades son iguales cuando la energía libre molar de la sustancia es la misma en cada fase y por lo tanto no hay tendencia a cambiar en cualquier dirección. Idénticos conceptos se aplican a la disolución de un soluto. La presencia de un soluto altera la entropía de un solvente y afecta en consecuencia sus propiedades termodinámicas.

¿Por qué necesitamos saber esto? En capítulos anteriores se investigó la naturaleza de los estados líquido, sólido y gaseoso de la materia; aquí, extendemos el análisis a las transformaciones entre esos estados. La discusión introduce el concepto de equilibrio entre fases diferentes de una sustancia. Este concepto probará su importancia cuando, en el capítulo 9, veamos las transformaciones químicas. También daremos una mirada profunda a las soluciones. Explicaremos cómo el cuerpo utiliza la presencia de solutos para controlar el flujo de los nutrientes hacia adentro y afuera de las células vivas y cómo las compañías petroleras utilizan las propiedades de las soluciones para separar los componentes del petróleo.

¿Qué conocimientos previos necesitamos? En este capítulo desarrollamos los conceptos del equilibrio físico introducidos en el contexto de la termodinámica (caps. 6 y 7) y presuponemos el conocimiento de las fuerzas intermoleculares (secciones 5.1-5.5). Las composiciones de algunas de las soluciones analizadas se expresan en términos de fracción molar (sección 4.11).

FASES Y TRANSICIONES DE FASES
8.1 Presión de vapor
8.2 Volatilidad y fuerzas intermoleculares
8.3 Variación de la presión de vapor con la temperatura
8.4 Ebullición
8.5 Congelación y fusión
8.6 Diagramas de fase
8.7 Propiedades críticas

SOLUBILIDAD
8.8 Naturaleza molecular de la disolución
8.9 La regla de lo similar disuelve lo similar
8.10 Presión y solubilidad de los gases: la ley de Henry
8.11 Temperatura y solubilidad
8.12 Entalpía de solución
8.13 Energía libre de solución

PROPIEDADES COLIGATIVAS
8.14 Molalidad
8.15 Disminución de la presión de vapor
8.16 Elevación del punto de ebullición y descenso del punto de congelación
8.17 Ósmosis

MEZCLAS LÍQUIDAS BINARIAS
8.18 Presión de vapor de una mezcla líquida binaria
8.19 Destilación
8.20 Azeótropos

La mayoría de los líquidos que encontramos son soluciones cuyas propiedades físicas dependen de los solutos que contienen. Las soluciones más grandes sobre la Tierra son los océanos, que dan cuenta de $1{,}4 \times 10^{21}$ kg de la superficie de agua del planeta. Esta masa cercana a 2×10^{18} t ($1\ t = 10^3\ kg$) de agua por cada habitante es más que suficiente para saciar a un mundo sediento. Sin embargo el agua de mar no se puede beber directamente debido a las altas concentraciones de sales disueltas, en particular iones Na^+ y Cl^- (cuadro 8.1). Transformar agua de mar en agua potable es un desafío primordial para los ingenieros hidráulicos. El material en este capítulo sugiere cómo es posible esta purificación.

Otra solución de gran importancia para nuestra vida es el plasma que transporta los eritrocitos (glóbulos rojos) a través de nuestro cuerpo. Estas células pueden dejar de funcionar si las concentraciones de solutos en el plasma se apartan de sus valores apropiados. Este capítulo explica por qué ocurren esos cambios y nos guía a través de la construcción de un modelo que describe el comportamiento de las soluciones.

CUADRO 8.1 Principales iones hallados en el agua marina

Elemento	Forma principal	Concentración ($g \cdot L^{-1}$)
Cl	Cl^-	19,0
Na	Na^+	10,5
Mg	Mg^{2+}	1,35
S	SO_4^{2-}	0,89
Ca	Ca^{2+}	0,40
K	K^+	0,38
Br	Br^-	0,065
C	HCO_3^-, H_2CO_3, CO_2	0,028

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

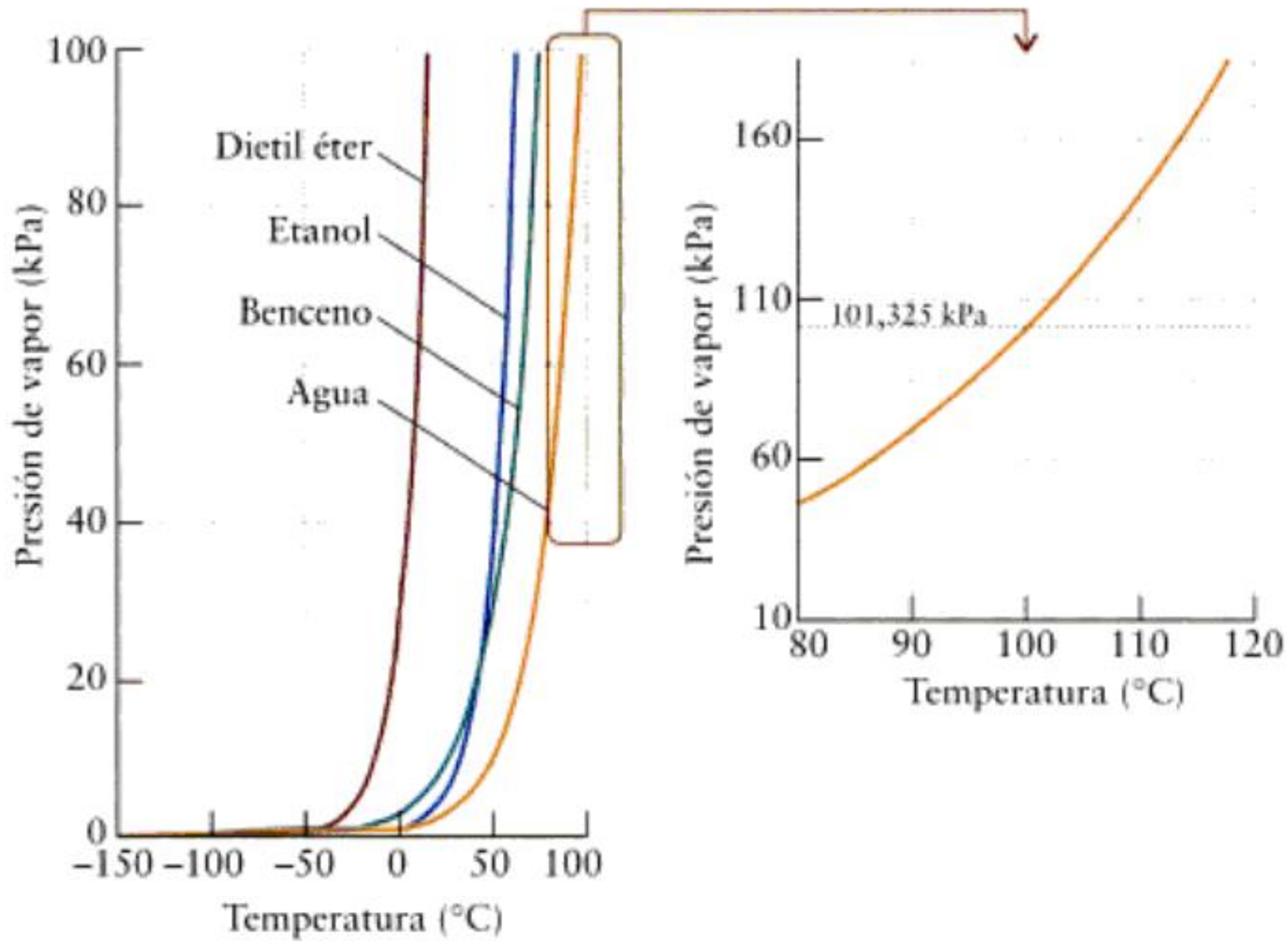


FIGURA 8.4 Las presiones de vapor de los líquidos se incrementan abruptamente con la temperatura, como se muestra aquí para el dietil éter (rojo), el etanol (azul), el benceno (verde) y el agua (naranja). El punto normal de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor es 1 atm (101,325 kPa). Nótese que la curva para el etanol, que tiene una mayor entalpía de vaporización que el benceno, se eleva más abruptamente que la del benceno, como lo predicho por la ecuación de Clausius-Clapeyron. El diagrama sobre la derecha muestra en más detalle la presión de vapor del agua cercana a su punto normal de ebullición.

Utilizamos esta ecuación para predecir la presión de vapor a cualquier temperatura de interés, dada la presión de vapor a alguna otra temperatura.

La presión de vapor de un líquido se incrementa a medida que aumenta la temperatura. La ecuación de Clausius-Clapeyron da la dependencia cuantitativa de la presión de vapor de un líquido de la temperatura.

8.4 Ebullición

Ahora consideremos qué sucede cuando se calienta un líquido en un recipiente que está abierto a la atmósfera: un ejemplo es agua calentada en una tetera. Cuando la temperatura se eleva hasta el punto en el cual la presión de vapor es igual a la atmosférica (p. ej., cuando el agua se calienta hasta 100 °C y la presión externa es 1 atm), la evaporación tiene lugar *en todo* el líquido, no solo en su superficie. A esta temperatura, cualquier vapor formado puede vencer la atmósfera y hacer lugar para sí mismo. Por lo tanto, se forman burbujas de vapor en el líquido y suben hasta la superficie. Esta evaporación rápida que tiene lugar en todo el volumen se denomina **ebullición**. El **punto de ebullición normal,** T_b, de un líquido es la temperatura a la cual éste hierve cuando la presión atmosférica es de 1 atm. En otras palabras, *el punto de ebullición normal es la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es 1 atm*. Para encontrar los puntos de ebullición de los compuestos en la figura 8.4, se dibuja una línea horizontal a $P = 1$ atm y se observa la temperatura a la cual intercepta las curvas.

La ebullición tiene lugar a una temperatura superior a la del punto de ebullición normal cuando la presión es mayor de 1 atm, como sucede en una olla de presión. Se necesita una temperatura mayor para elevar la presión de vapor del líquido a la presión atmosférica imperante. La ebullición se produce a menor temperatura cuando la presión es menor de 1 atm, porque ahora la presión de vapor iguala la presión externa a una menor temperatura. En la cumbre del monte Everest –donde la presión es de alrededor de 240 Torr– el agua hierve a solo 70 °C.

Mientras más baja sea la presión de vapor, mayor será el punto de ebullición. Por consiguiente, un punto de ebullición normal alto es un signo de fuerzas intermoleculares fuertes.

EJEMPLO 8.1 Cálculo del punto de ebullición de un líquido

La presión de vapor del etanol a 34,9 °C es 13,3 kPa. Utilice la información del cuadro 6.3 para estimar el punto de ebullición normal del etanol.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

ficie del líquido, como en la figura 8.9a. Entonces se reduce gradualmente la presión eliminando algunas de las pesas (fig. 8.9b). Al principio, nada parece suceder. La presión alta mantiene todas las moléculas de agua en el estado líquido, y el volumen de un líquido cambia muy poco con la presión. Sin embargo, cuando se saca peso hasta que la presión cae a 0,12 atm (93 Torr, la presión de vapor de agua a esa temperatura), aparece el vapor (fig. 8.9c). Estamos en el límite líquido-vapor sobre el diagrama de fase. La presión permanece constante en tanto que las fases líquida y de vapor se encuentren presentes en el equilibrio. Se puede levantar libremente el pistón en una extensión arbitraria (fig. 8.9d), pero se evaporará suficiente agua para mantener la presión a 0,12 atm y el punto que denota la condición de la muestra permanecerá sobre el límite líquido-vapor hasta que no quede más líquido. Si se levanta el pistón lo suficiente, la fase líquida desaparece (fig. 8.9e y f); es posible entonces modificar la presión con libertad.

EJEMPLO 8.2 Interpretación de un diagrama de fase

Utilice el diagrama de fase de la figura 8.5 para describir los estados físicos y los cambios de fases del agua a medida que la presión sobre éste se incrementa de 5 a 800 Torr a 70 °C.

ESTRATEGIA Primero, localice los puntos correspondientes a las condiciones iniciales y finales sobre el diagrama de fase. La región en la cual cada punto se ubica muestra la fase estable de la muestra en esas condiciones. Si un punto se coloca sobre una de las curvas, ambas fases están presentes en equilibrio mutuo.

SOLUCIÓN Aunque el diagrama de fase de la figura 8.5 no está en escala, es posible encontrar las localizaciones aproximadas de los puntos. El punto A se encuentra a 5 Torr y 70 °C, por lo tanto, en la región de vapor. El incremento de la presión lleva al vapor al límite de fase líquido-vapor, el punto en el cual comienza a formarse el líquido. A esta presión, líquido y vapor están en equilibrio y la presión permanece constante hasta que todo el vapor se ha condensado. La presión se incrementa aún más hasta 800 Torr, lo que la lleva al punto B, en la región líquida.

AUTOEVALUACIÓN 8.4A El diagrama de fase para el dióxido de carbono se muestra en la figura 8.6. Describa los estados físicos y los cambios de fase del dióxido de carbono mientras se calienta a 2 atm desde –155 °C a 25 °C.

[***Respuesta:*** El CO_2 sólido se calienta hasta que comienza a sublimarse en el límite sólido-vapor. La temperatura permanece constante hasta que todo el CO_2 se ha evaporado. Luego se calienta el vapor hasta 25 °C.]

AUTOEVALUACIÓN 8.4B Describa qué sucede cuando el dióxido de carbono líquido en un recipiente a 60 atm y 25 °C se libera en una habitación a 1 atm y a la misma temperatura.

Un diagrama de fase sintetiza las regiones de presión y temperatura a las cuales cada fase de una sustancia es más estable. Los límites de fase muestran las condiciones en las que dos fases pueden coexistir en equilibrio dinámico. En el punto triple coexisten en equilibrio mutuo tres fases.

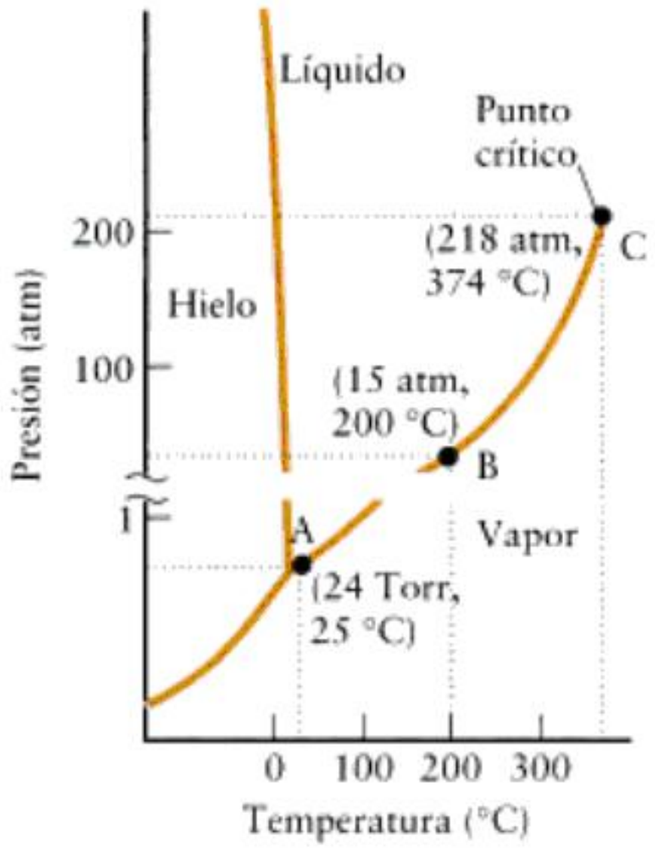


FIGURA 8.10 Diagrama de fase para el agua. C es el punto crítico. Las presiones están en atmósferas, excepto para el punto A.

8.7 Propiedades críticas

Una característica del diagrama de fase en la figura 8.10 es que el límite líquido-vapor llega a su fin en el punto C. Para ver lo que ocurre en este punto, supongamos que el recipiente mostrado en la figura 8.11 contiene agua líquida y vapor de agua a 25 °C y 24 Torr (la presión de vapor del agua a 25 °C). Las dos fases están en equilibrio y el sistema se ubica en el punto A sobre la curva líquido-vapor en la figura 8.10. Ahora la temperatura se eleva y mueve el sistema de izquierda a derecha a lo largo del límite de fase. A 100 °C, la presión de vapor es 760 Torr; y a 200 °C, ha alcanzado 11 700 Torr (15,4 atm, punto B). El líquido y el vapor aún están en equilibrio dinámico, pero el vapor es muy denso porque está a una presión muy alta.

Cuando la temperatura aumenta hasta 374 °C (punto C), la presión de vapor alcanza 218 atm –¡el recipiente debe ser muy fuerte!–. La densidad de vapor es tan grande que es igual a la del líquido restante. En este estadio, la superficie que separa el líquido del vapor

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

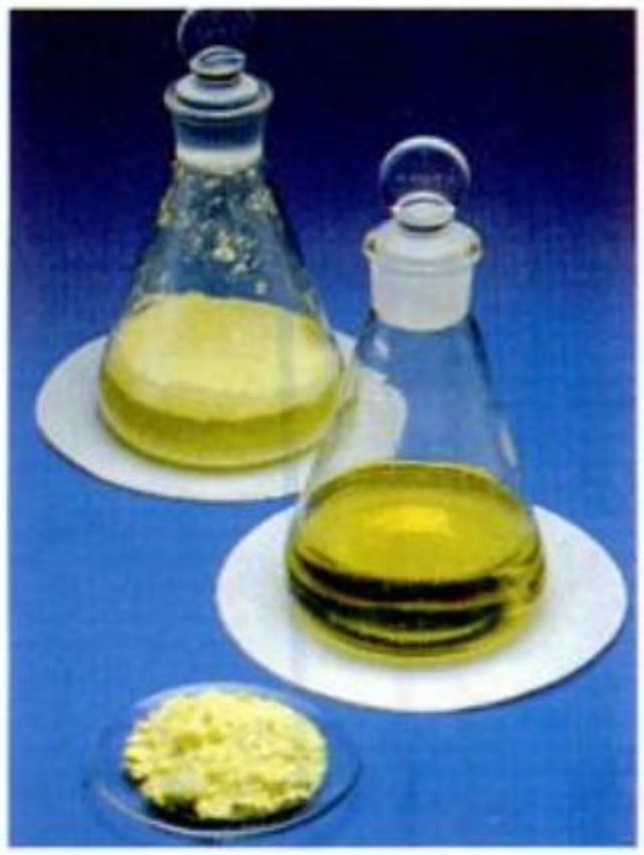
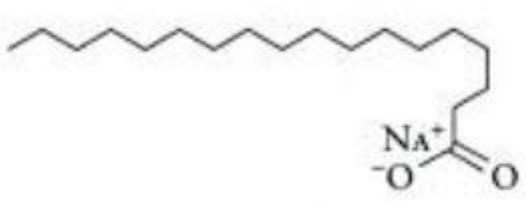


FIGURA 8.17 El azufre, un sólido con moléculas no polares, no se disuelve en agua (izquierda), pero sí en disulfuro de carbono (derecha), con el cual las moléculas de S_8 tienen interacciones de London favorables.

el azufre mucho mejor que el agua porque el azufre sólido es un sólido de moléculas S_8 mantenidas juntas por fuerzas de London (fig. 8-17). Las moléculas de azufre no pueden penetrar en la estructura del agua fuertemente unida por hidrógeno, porque no pueden reemplazar esos enlaces con interacciones de fuerza similar.

La acción limpiadora de los jabones y detergentes se basa en la regla de que lo similar disuelve lo similar. Los jabones son sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga, como el estearato de sodio (3). Los aniones de estos ácidos tienen un grupo carboxilato ($—CO_2^-$) polar, denominado *grupo cabeza*, en uno de los extremos de una cadena hidrocarbonada no polar. El grupo cabeza es **hidrófilo** o atrayente del agua, mientras que las colas hidrocarbonadas no polares son **hidrófobas** o repelentes del agua. Dado que los grupos cabeza hidrófilos del anión tienden a disolverse en agua y las colas hidrocarbonadas hidrófobas a disolverse en grasa, el jabón es muy eficaz para eliminar la grasa. Las colas hidrocarbonadas penetran en una masa de grasa hasta los grupos cabeza y los grupos cabeza hidrófilos permanecen en la superficie de la masa. La envoltura de moléculas de jabón, denominada **micela**, es soluble en agua y por eso elimina la grasa (fig. 8.18).



3 Estearato de sodio, $NaCH_3(CH_2)_{16}CO_2$

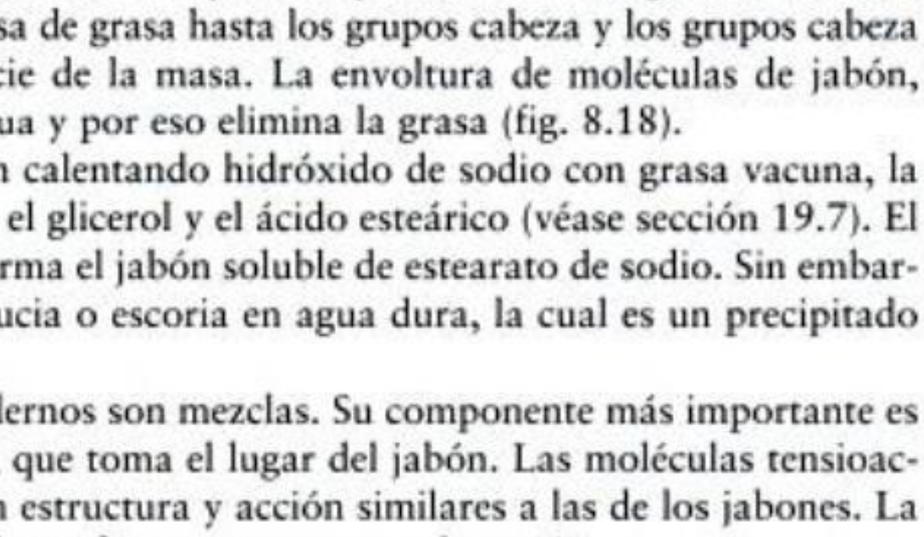
Los primeros jabones se hicieron calentando hidróxido de sodio con grasa vacuna, la cual contiene un *éster* formado entre el glicerol y el ácido esteárico (véase sección 19.7). El hidróxido de sodio ataca el éster y forma el jabón soluble de estearato de sodio. Sin embargo, los jabones forman un espuma sucia o escoria en agua dura, la cual es un precipitado impuro de estearato de calcio.

En la sección 8.12 se analiza el tema de las aguas duras.

Los detergentes comerciales modernos son mezclas. Su componente más importante es un *agente tensioactivo o surfactante*, que toma el lugar del jabón. Las moléculas tensioactivos son componentes orgánicos con estructura y acción similares a las de los jabones. La diferencia es que contienen átomos de azufre en sus grupos polares (4).

4 Ión tensioactivo típico

FIGURA 8.18 Sobre la izquierda, las colas hidrocarbonadas de una molécula de jabón o molécula tensioactiva comienzan a disolverse en grasa. (Representación esquemática de las moléculas, con la grasa descripta como una masa amarilla, se muestran debajo de los modelos.) Los grupos hidrófilos permanecen en la superficie donde pueden interactuar favorablemente con el agua (derecha). A medida que se disuelven en la grasa más moléculas de jabón, toda la masa, denominada micela, se disuelve en agua y es eliminada con el lavado.



Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

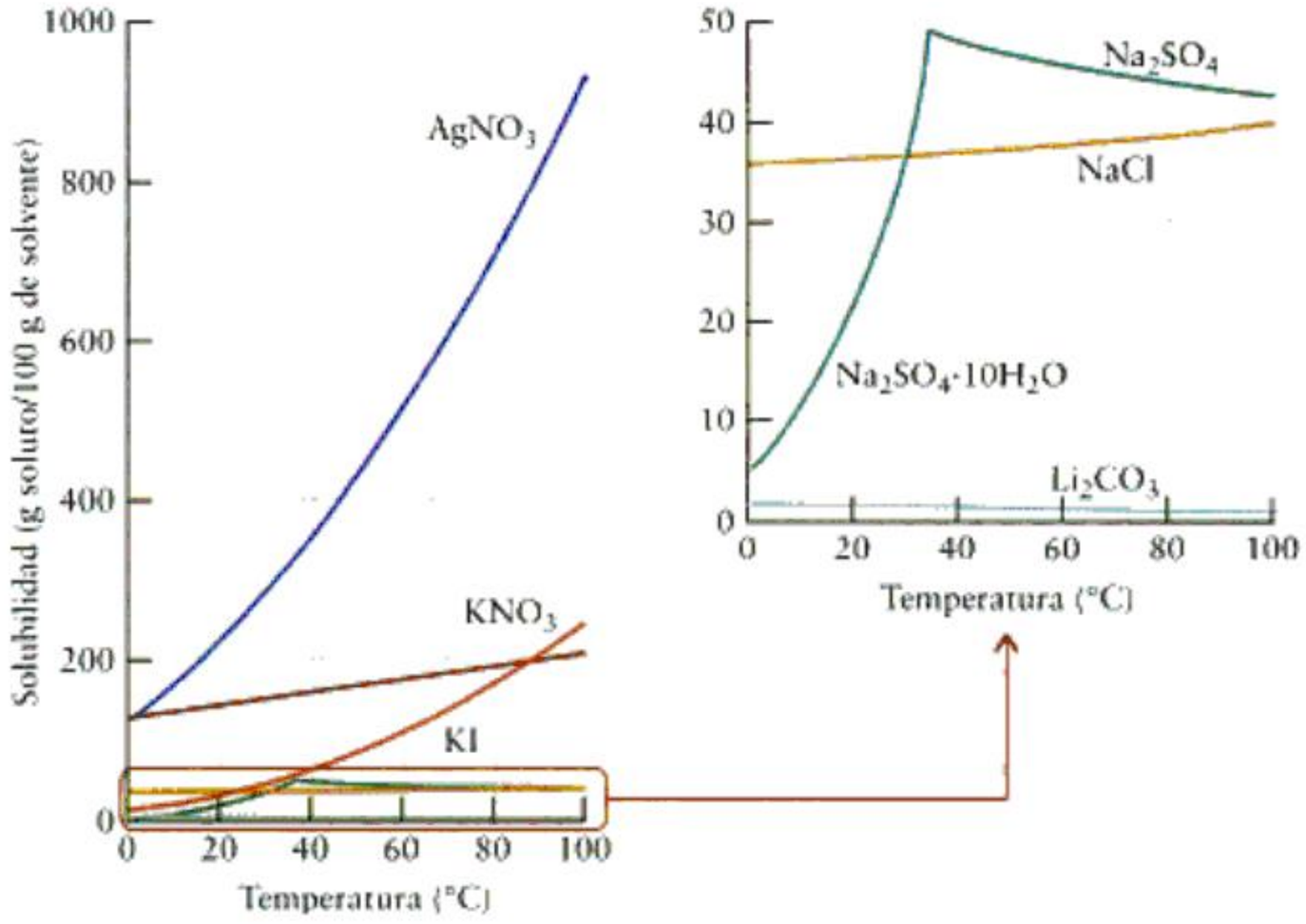


FIGURA 8.21 Variación de las solubilidades de seis sustancias en agua con la temperatura.

La mayoría de los gases se vuelven menos solubles a medida que la temperatura se eleva. La menor solubilidad de los gases en agua caliente es responsable de las pequeñas burbujas que aparecen cuando se deja agua fría en un cuarto caliente. Las burbujas consisten en aire que se disolvió cuando el agua estaba más fría; salen de la solución cuando la temperatura aumenta. La mayoría de los sólidos iónicos y moleculares son más solubles en agua caliente (fig. 8.21). Estas características se aprovechan en el laboratorio para disolver una sustancia y hacer crecer cristales al dejar que una solución saturada se enfríe lentamente. Sin embargo, unos pocos sólidos, como el carbonato de litio, son menos solubles a altas que a bajas temperaturas. Algunos componentes muestran comportamientos mezclados. Por ejemplo, la solubilidad del sulfato de sodio decahidratado se incrementa a 32 °C pero luego disminuye a medida que la temperatura se eleva debido a que la sal ya perdió su hidratación.

La solubilidad de la mayoría de los gases es menor a temperaturas más altas; los sólidos muestran un comportamiento más variado.

8.12 Entalpía de solución

El cambio en la entalpía por mol de unidades fórmula cuando una sustancia se disuelve se denomina **entalpía de solución,** ΔH_{sol}. El cambio en la entalpía puede medirse en forma calorimétrica a partir del calor liberado o absorbido cuando la sustancia se disuelve a presión constante. Sin embargo, en soluciones concentradas, las partículas de soluto interactúan entre sí y esta interacción afecta sus entalpías. Para evitar esta complicación, los datos suelen informarse como la **entalpía limitante de una solución,** el cambio de la

CUADRO 8.6 Entalpías limitantes de solución, ΔH_{sol}, a 25 °C, en kilojoules por mol*

	Anión							
Catión	fluoruro	cloruro	bromuro	yoduro	hidróxido	carbonato	sulfato	nitrato
litio	+4,9	−37,0	−48,8	−63,3	−23,6	−18,2	−2,7	−29,8
sodio	+1,9	+ 3,9	−0,6	−7,5	−44,5	−26,7	+20,4	−2,4
potasio	−17,7	+17,2	+19,9	+20,3	−57,1	−30,9	+34,9	+23,8
amoníaco	− 1,2	+14,8	+16,0	+13,7	—	—	+25,7	+6,6
plata	−22,5	+65,5	+84,4	+112,2	—	+41,8	+22,6	+17,8
magnesio	−12,6	−160,0	−185,6	−213,2	+2,3	−25,3	−90,9	−91,2
calcio	+11,5	−81,3	−103,1	−119,7	−16,7	−13,1	−19,2	−18,0
aluminio	−27	−329	−368	−385	—	—	—	−350

* El valor para el yoduro de plata, por ejemplo, es la entrada hallada donde la fila designada "plata" intersecta la columna designada "yoduro".

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

El significado de la palabra *coligativa* es "que depende del conjunto".

del soluto. Las propiedades que dependen de las cantidades relativas de moléculas de soluto y solvente y no de la identidad química del soluto se denominan **propiedades coligativas.** Cuatro propiedades coligativas de gran importancia son la disminución de la presión de vapor del solvente, el aumento de su punto de ebullición, la disminución de su punto de congelación y la ósmosis. Estas propiedades implican un equilibrio entre dos fases de un solvente o (para la ósmosis) entre dos soluciones con diferentes concentraciones.

8.14 Molalidad

Puesto que las propiedades coligativas dependen de los números relativos de moléculas de soluto y de solvente, las dos medidas de concentración útiles para su estudio son la fracción molar y la molalidad. Primero conocimos la *fracción molar*, x, en la sección 4.11, donde se vio que es la relación del número de moles de una especie con el número total de moles de todas las especies presentes en la mezcla. La **molalidad** de un soluto es la cantidad de una especie de soluto (en moles) en una solución dividida por la masa del solvente (en kilogramos):

$$\text{Molalidad de soluto} = \frac{\text{cantidad de soluto (mol)}}{\text{masa de solvente (kg)}} \qquad (6)^*$$

Las unidades de molalidad son moles de soluto por kilogramo de solvente (mol·kg^{-1}); estas unidades a menudo se denotan m (p. ej., solución $NiSO_4$(aq) 1 m) y se lee "molal." Nótese el énfasis sobre el solvente en la definición. Por lo tanto, para preparar una solución de $NiSO_4$(aq) 1 m, disolvemos 1 mol de $NiSO_4$ en 1 kg de agua (fig. 8.26).

EJEMPLO 8.4 Ejercicio de muestra: Calculando la molalidad de un soluto

¿Cuál es la molalidad de una solución preparada disolviendo 10,5 g de cloruro de sodio en 250 g de agua?

SOLUCIÓN Convierta la masa de cloruro de sodio en moles de NaCl (dividiendo la masa por la masa molar) y divida esa cantidad por la masa de agua en kilogramos:

$$\text{Molalidad del NaCl} = \frac{(10{,}5\text{ g})/(58{,}44\text{ g·mol}^{-1})}{0{,}250\text{ kg}} = 0{,}719\text{ mol·kg}^{-1}$$

Informamos esta molalidad como NaCl(aq) 0,719 m.

AUTOEVALUACIÓN 8.7A Calcule la molalidad del $ZnCl_2$ en una solución preparada disolviendo 4,11 g de $ZnCl_2$ en 150 g de agua.

[*Respuesta:* 0,201 mol·kg^{-1}]

AUTOEVALUACIÓN 8.7B Calcule la molalidad del $KClO_3$ en una solución preparada disolviendo 7,36 g de $KClO_3$ en 200 g de agua.

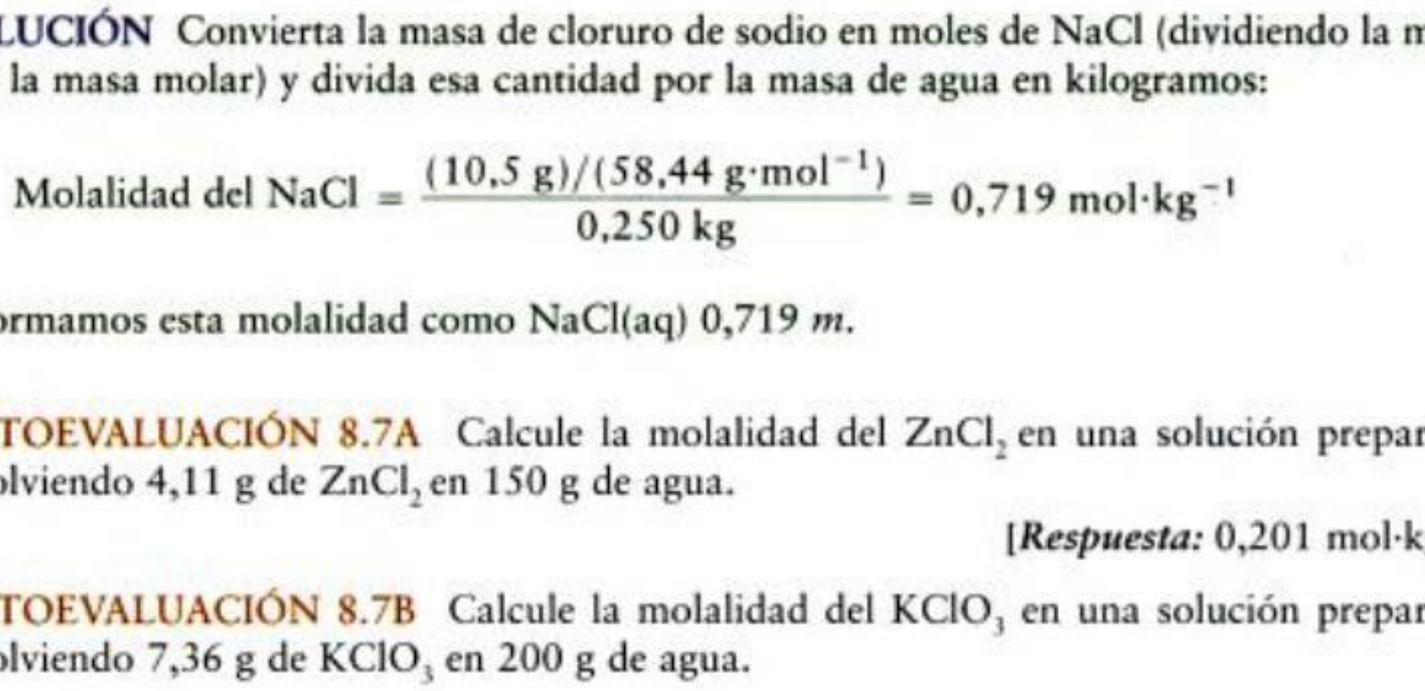


FIGURA 8.26 Pasos para preparar una solución de una molalidad dada. Primero (izquierda), se miden afuera las masas necesarias para el soluto y el solvente. Luego (derecha), se disuelve el soluto en el solvente. Compárese este procedimiento con el de preparar una solución de una molaridad dada (véase fig. G.8).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

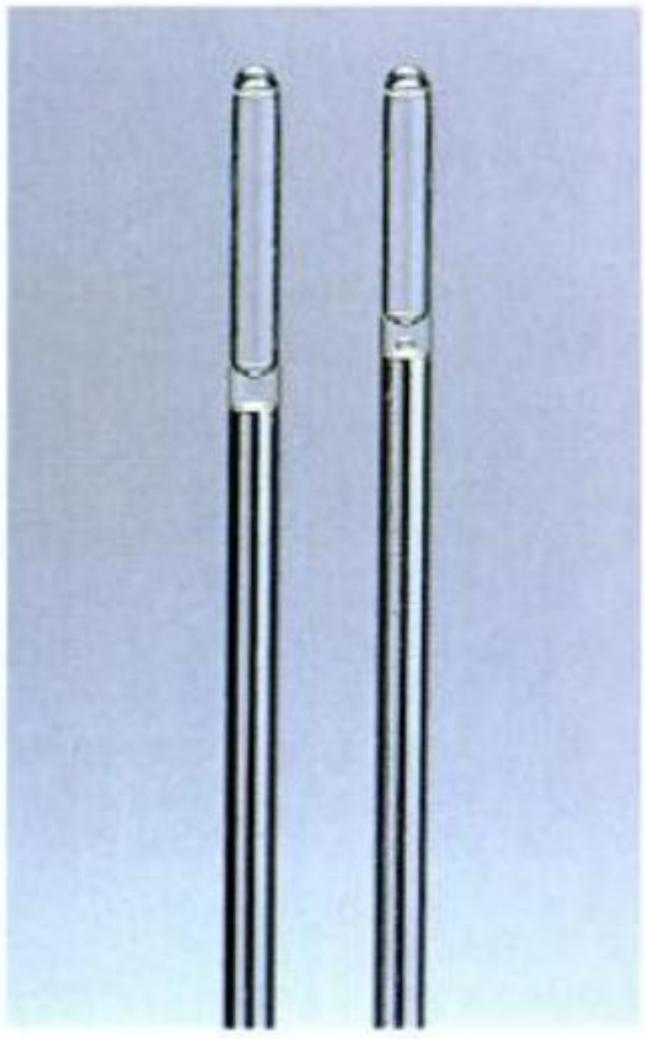


FIGURA 8.28 La presión de vapor de un solvente es disminuida por un soluto no volátil. El tubo del barómetro sobre la izquierda tiene un volumen pequeño de agua pura que flota sobre el mercurio. El de la derecha tiene un volumen pequeño de NaCl(aq) 10 *m*. Nótese que la columna sobre la derecha está menos deprimida por el vapor en el espacio por encima del mercurio que la otra sobre la izquierda, lo que demuestra que la presión de vapor es menor cuando está presente un soluto.

cula del solvente. Dado que la entropía de la fase líquida aumenta por un soluto pero la entalpía permanece inalterada, en conjunto hay una disminución en la energía libre molar del solvente.

Ahora consideremos el vapor. En equilibrio, la energía libre del vapor debe igualar la del solvente. Como la energía libre del solvente ha sido reducida, para que las dos fases permanezcan en equilibrio la energía libre del vapor también debe ser menor. Debido a que la energía libre de un gas depende de su presión (ecuación (2) y fig. 8.3), se sigue que la presión de vapor también debe ser menor. En otras palabras, *la presión de vapor del solvente es menor en presencia del soluto* (fig. 8.28).

Las soluciones reales no obedecen la ley de Raoult a todas las concentraciones; pero, mientras menor sea la concentración de soluto, se asemejan más a las soluciones ideales. La ley de Raoult es otro ejemplo de una ley limitante (sección 4.7), la cual en este caso se vuelve cada vez más válida a medida que la concentración del soluto se aproxima a cero. Una solución que no obedece la ley de Raoult a una concentración de soluto en particular se denomina una **solución no ideal**. Las soluciones reales son aproximadamente ideales a concentraciones de soluto menores de 0,1 M para las soluciones no electrolíticas y 0,01 M para las soluciones electrolíticas. El problema con estas últimas es que las interacciones entre iones tienen lugar por encima de una gran distancia y, por lo tanto, tienen un efecto pronunciado. A menos que se enuncie de otra forma, presumiremos que todas las soluciones que encontramos son ideales.

Las soluciones electrolíticas y no electrolíticas fueron introducidas en la sección 1.

La presión de vapor de un solvente se reduce por la presencia de un soluto no volátil; en una solución ideal, esa presión es proporcional a la fracción molar del solvente.

8.16 Elevación del punto de ebullición y descenso del punto de congelación

Cuando la presencia de un soluto no volátil en una solución (como el azúcar en jarabe) disminuye la presión de vapor del solvente, el punto de ebullición de la solución se eleva. Este incremento, denominado **elevación del punto de ebullición,** tiene el mismo origen que la disminución de la presión de vapor y también se debe al efecto del soluto sobre la entropía del solvente.

En la figura 8.29a se muestra cómo las energías libres molares de las fases líquida y de vapor de un solvente puro varían con la temperatura. Por encima del punto de ebullición, en que la energía libre de la fase de vapor es menor que la del líquido, la de vapor es la fase más estable. Ya se ha visto que la presencia de un soluto en la fase líquida

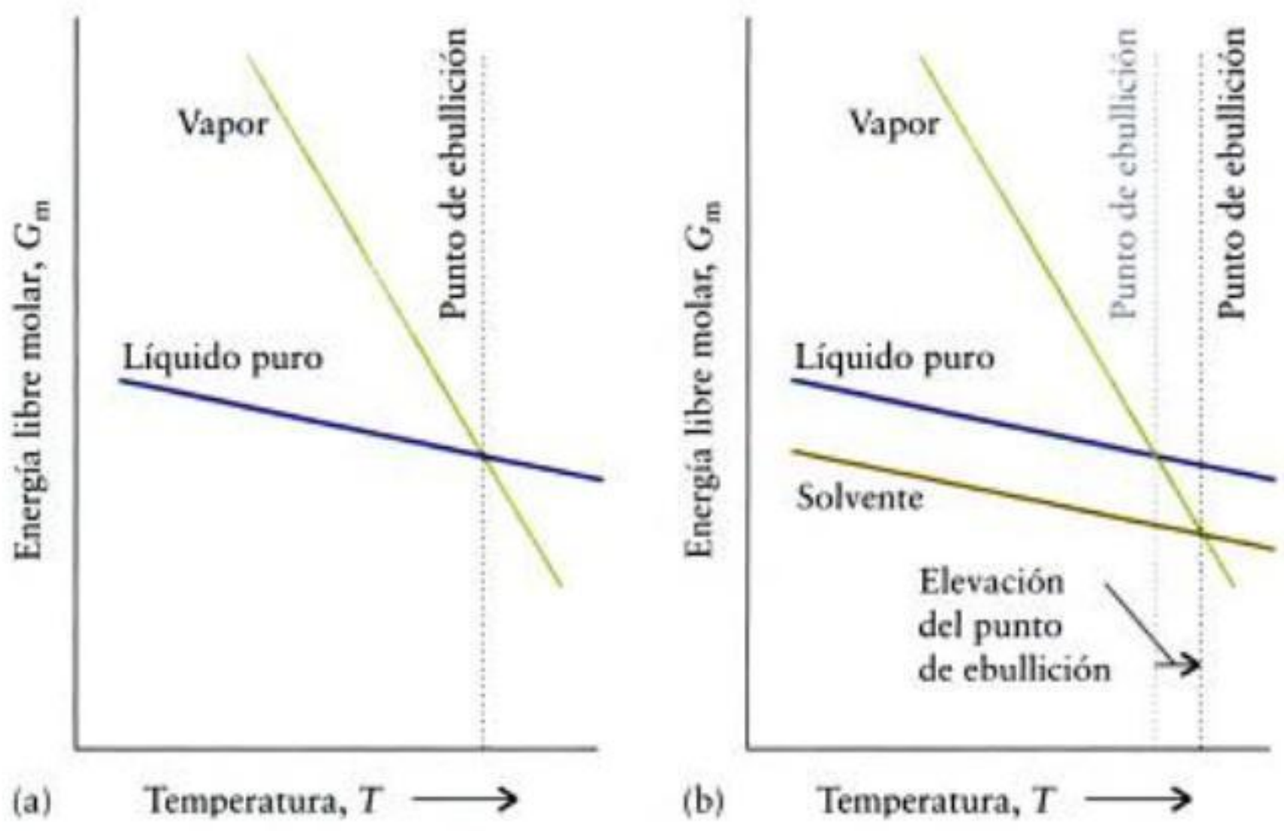


FIGURA 8.29 (a) Tanto la energía libre molar de un líquido como su vapor disminuyen con el aumento de temperatura, excepto que el vapor lo hace en forma más abrupta. El vapor es la fase estable a temperaturas más altas que el punto de intersección de las dos líneas (el punto de ebullición). (b) Cuando un soluto no volátil está presente, la energía libre molar del solvente está disminuida (un efecto entrópico), pero la del vapor se mantiene inalterada. El punto de intersección de las líneas se mueve hacia una temperatura algo más alta.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

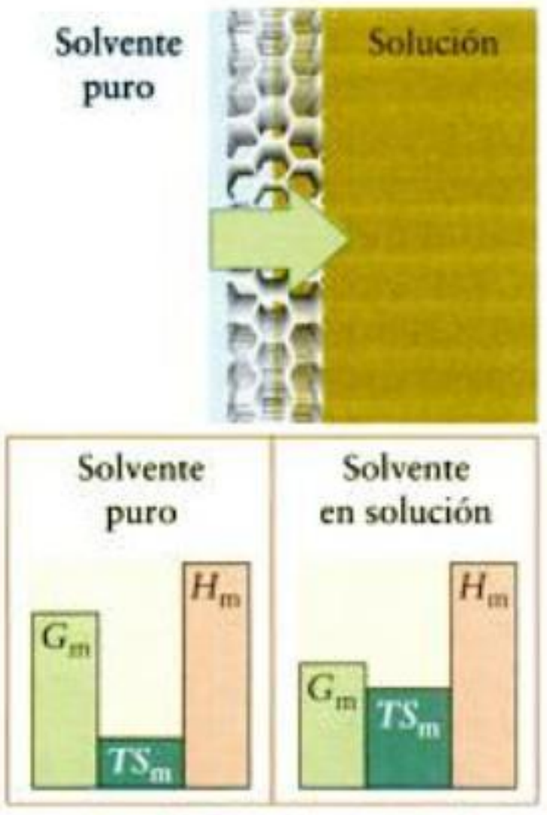


FIGURA 8.33 A la izquierda de la membrana semipermeable está el solvente puro con su entalpía, entropía y energía libre molar características. La energía libre molar del solvente es menor en la solución (un efecto entrópico) y por lo tanto hay una tendencia espontánea del solvente de fluir hacia ella.

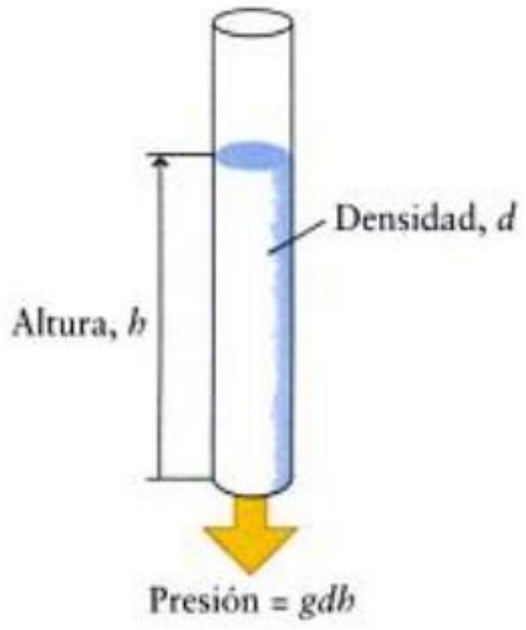


FIGURA 8.34 La presión en la base de la columna de líquido es igual al producto de la aceleración de la caída libre, g, la densidad, d, del líquido y la altura, h, de la columna.

visto varias veces que un soluto disminuye la energía libre molar de la solución por debajo de la del solvente puro y, por lo tanto, el solvente tiende a ingresar a la solución (fig. 8.33).

El propio van 't Hoff responsable del factor i mostró que la presión osmótica de una solución está vinculada a la molaridad, c, del soluto en la solución:

$$\Pi = iRTc \qquad (10)^*$$

donde i es el factor i (sección 8.16), R es la constante de los gases y T es la temperatura. Esta expresión se conoce como la **ecuación de van 't Hoff.** Nótese que la presión osmótica es independiente de las identidades tanto del soluto como del solvente. Sin embargo, la altura de la columna del solvente depende de su densidad (fig. 8.34).

La ecuación de van 't Hoff se utiliza para determinar la masa molar de un soluto a partir de la medición de su presión osmótica. Esta técnica, denominada **osmometría,** implica la determinación de la presión osmótica de una solución preparada mediante la utilización de una concentración de masa de soluto conocida con una masa molar desconocida. La osmometría es muy sensible, aun a bajas concentraciones y se la utiliza para determinar masas molares muy grandes, como las de los polímeros.

AUTOEVALUACIÓN 8.12A ¿Cuál es la presión osmótica del KCl (aq) 0,0100 M a 298 K? (Considere $i = 2$.)

[*Respuesta:* 0,49 atm]

AUTOEVALUACIÓN 8.12B ¿Cuál es la presión osmótica de una solución de sacarosa 0,120 M a 298K?

Ósmosis es el flujo de solvente a través de una membrana semipermeable hacia el interior de una solución; la presión osmótica es proporcional a la concentración molar del soluto en la solución.

HERRAMIENTA 8.2 CÓMO UTILIZAR PROPIEDADES COLIGATIVAS PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR

Fundamentos

La presencia de soluto disminuye la energía libre de un solvente, de forma tal que una solución se congela a una temperatura más baja que la del solvente puro y tiene una presión osmótica característica. Ambas propiedades dependen de los números relativos de moléculas de soluto y de solvente en la solución. Por lo tanto, utilizando las propiedades coligativas para determinar la cantidad de soluto presente, y conociendo su masa, podemos inferir su masa molar.

Procedimiento

1 Crioscopia

Paso 1 Convierta la depresión del punto de congelación observada en molalidad de soluto escribiendo la ecuación (9) en la forma

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{Descenso del punto de congelación}}{ik_f}$$

Tome la constante del punto de congelación del cuadro 8.8.
Paso 2 Calcule los moles de soluto en la muestra multiplicando la molalidad de la masa de solvente en kilogramos.
Paso 3 Determine la masa molar del soluto dividiendo la masa de soluto dada por el número de moles calculado en el paso 2.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

8.5 La presión de vapor de la azida de hidrógeno, HN_3, es 58 Torr a –22,75 °C y 512 Torr a 25,0 °C. Calcule (a) la entalpía de vaporización estándar; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la energía libre de vaporización estándar; (d) el punto de ebullición de la azida de hidrógeno.

8.6 La presión de vapor del propanol, CH_3COCH_3 (más conocido como acetona), es 67 Torr a 0,0 °C y 222 Torr a 25,0 °C. Calcule (a) la entalpía de vaporización estándar; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la energía libre de vaporización estándar; (d) el punto de ebullición del propanol.

8.7 El punto de ebullición normal del fluoruro de hidrógeno es 19,5 °C y su presión de vapor a 0,0 °C es 359 Torr. Calcule (a) la entalpía de vaporización estándar; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la energía libre de vaporización estándar; (d) la presión de vapor del fluoruro de hidrógeno a 8,50 °C.

8.8 El punto de ebullición normal del trisilano, Si_3H_8, es 52,9 °C y su presión de vapor a 0,0 °C es 96 Torr. Calcule (a) la entalpía estándar de vaporización; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la presión de vapor del trisilano a 35,0 °C.

8.9 La arsina, AsH_3, es un compuesto altamente tóxico utilizado en la industria electrónica para la producción de semiconductores. Su presión de vapor es 35 Torr a –111,95 °C y 253 Torr a –83,6 °C. Usando esta información, calcule (a) la entalpía de vaporización estándar; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la energía libre de vaporización estándar; (d) el punto de ebullición normal de la arsina.

8.10 La presión de vapor del dióxido de cloro, ClO_2, es 155 Torr a –22,75 °C y 485 Torr a 0 °C. Calcule (a) la entalpía de vaporización estándar; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la energía libre de vaporización estándar; (d) el punto de ebullición normal del ClO_2.

8.11 El punto normal de ebullición del yodometano, CH_3I, es 42,43 °C y su presión de vapor a 0 °C es 140. Torr. Calcule (a) la entalpía de vaporización estándar; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la presión de vapor del yodometano a 25,0 °C.

8.12 El punto de ebullición normal del trimetilfosfino, $P(CH_3)_3$, es 38,4 °C y su presión de vapor a –45,21 °C es 13 Torr. Calcule (a) la entalpía de vaporización estándar; (b) la entropía de vaporización estándar; (c) la presión de vapor del trimetilfosfino a 15,0 °C.

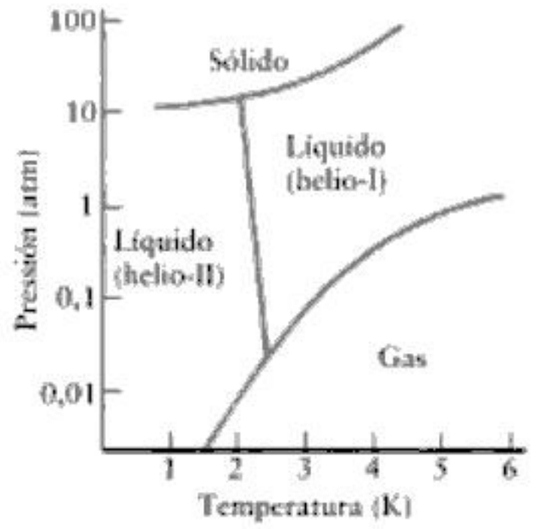
8.13 Utilice la información del cuadro 6.3 para calcular la presión de vapor del metanol a 25,0 °C.

8.14 Utilice la información del cuadro 6.3 para calcular la presión de vapor del amoníaco a 215 K.

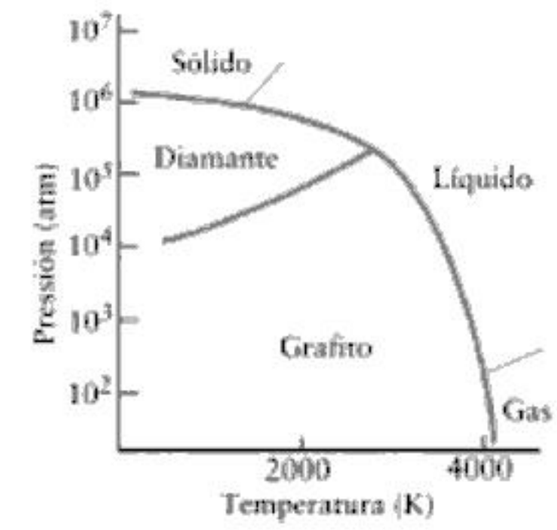
8.15 Utilice la figura 8.5 para predecir el estado de una muestra de agua en las siguientes condiciones: (a) 1 atm, 200, °C; (b) 100, atm, 50,0 °C; (c) 3 Torr, 10,0 °C.

8.16 Utilice la figura 8.6 para predecir el estado de una muestra de CO_2 en las siguientes condiciones: (a) 6 atm, –80, °C; (b) 1 atm, –56 °C; (c) 80, atm, 25 °C; (c) 5,1 atm, –56 °C.

8.17 El diagrama de fase para el helio se muestra aquí. (a) ¿Cuál es la temperatura máxima a la cual puede existir el helio II superfluido? (b) ¿Cuál es la mínima presión a la cual puede existir el helio sólido? (c) ¿Cuál es el punto de ebullición normal del helio-I? (d) ¿Puede el helio sólido sublimarse?



8.18 El diagrama de fase del carbono, mostrado aquí, indica las condiciones extremas que son necesarias para formar diamantes de grafito. (a) A 2000 K, ¿cuál es la presión mínima necesaria para que el grafito se convierta en diamante? (b) ¿Cuál es la temperatura mínima a la que el carbono líquido puede existir a presiones por debajo de las 10 000 atm? (c) ¿A qué presión se derrite el grafito a 3000 K? (d) ¿Son estables los diamantes en condiciones normales? Si no lo son ¿por qué las personas los pueden usar sin comprimirlos ni calentarlos?



8.19 Use el diagrama de fase para el helio en el ejercicio 8.17 (a) para describir las fases en equilibrio en cada uno de los tres puntos del helio; (b) para decidir cuál fase líquida es más densa, el helio-I o el helio-II.

8.20 Utilice el diagrama de fase para el carbono en el ejercicio 8.18 (a) para describir la transición de fases que el carbono atravesaría si se lo comprimiera a temperatura constante de 2000 K de 100 atm a 1×10^6 atm; (b) para clasificar el diamante, el grafito y las fases líquidas del carbono en orden de densidad creciente.

8.21 Use el diagrama de fase del dióxido de carbono (fig. 8.6) para predecir lo que le sucedería a una muestra de gas de dióxido de carbono a –50 °C y 1 atm si su presión se incrementara súbitamente a 73 atm a temperatura constante. ¿Cuál sería el estado físico final del dióxido de carbono?

8.22 Una sustancia desarrollada en el laboratorio tiene las siguientes propiedades: punto de fusión normal 83,7 °C; punto de ebullición normal 177 °C; punto triple 200, Torr y 38,6 °C. (a) Bosqueje el diagrama de fase aproximado y marque las fases sólida, líquida y gaseosa y los límites sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas; (b) Bosqueje una curva de calentamiento aproximada para una muestra a presión constante, comenzando a 500, Torr y 25 °C y terminando a 200, °C.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

8.89 Complete los siguientes enunciados acerca del efecto de fuerzas intermoleculares sobre las propiedades físicas de una sustancia (a) Mientras más alto sea el punto de ebullición de un líquido, más (fuertes, débiles) son sus fuerzas intermoleculares. (b) Las sustancias con fuerzas intermoleculares fuertes tienen (altas, bajas) presiones de vapor. (c) Las sustancias con fuerzas intermoleculares fuertes por lo general tienen (alta, baja) tensión superficial. (d) Mientras más alta sea la presión de vapor de un líquido, más (fuertes, débiles) serán sus fuerzas intermoleculares. (e) Debido a que el nitrógeno, N_2, tiene (fuertes, débiles) fuerzas intermoleculares, tiene una temperatura crítica (alta, baja). (f) Las sustancias con presiones de vapor elevadas tienen puntos de ebullición (altos, bajos). (g) Dado a que el agua tiene un punto de ebullición elevado, debe tener fuerzas intermoleculares (fuertes, débiles) y una entalpía de vaporización (alta, baja).

8.90 El peróxido de hidrógeno H_2O_2, es un líquido con una presión de vapor menor que la del agua y un punto de ebullición de 152 °C. Dé cuenta de las diferencias entre estas propiedades y las del agua.

8.91 Explique el efecto que tiene un incremento de la temperatura sobre cada una de las siguientes propiedades: (a) viscosidad; (b) tensión superficial; (c) presión de vapor; (d) velocidad de evaporación.

8.92 Explique cómo la presión de vapor de un líquido se ve afectada por cada uno de los siguientes cambios en las condiciones: (a) incremento en la temperatura; (b) incremento en el área superficial del líquido; (c) incremento en el volumen por encima del líquido; (d) adición de aire al volumen por encima del líquido.

8.93 El punto de ebullición normal del agua es de 100 °C. Suponga que una región ciclónica (una región de baja presión) se mueve hacia el área. Enuncie y explique qué sucede al punto de ebullición del agua.

8.94 Una bomba de vacío se adhiere a un frasco de agua a 0 °C y 2 atm, y la presión sobre el líquido se disminuye a 5 Torr. (a) Explique qué se observaría, basándose en su respuesta sobre el diagrama de fase del agua, figura 8.5. (b) Explique qué se observaría si el agua estuviese a 50 °C en lugar de a 0 °C.

8.95 Utilizando el diagrama de fase en los ejercicios 8.17 y 8.18 y en la figura 8.7, responda las siguientes preguntas. (a) ¿Se sublima el helio sólido a temperaturas inferiores a 5 K? (b) A presión atmosférica, ¿se convertirá la forma rómbica del azufre en la forma monoclínica antes de que el sólido se funda? (c) ¿Cuál forma de azufre, el rómbico o el monoclínico, es más estable a temperatura ambiente? (d) ¿Qué forma de azufre es más estable a 100 °C y 1 atm? (e) ¿Se sublima el diamante a temperaturas elevadas?

8.96 Una masa de aire se satura con vapor de agua a 10 °C. Dado que a 10 °C la presión de vapor de agua es 9,21 Torr, explique qué le sucede al agua en la masa de aire si se encuentra con (a) un frente de clima cálido; (b) un frente frío.

8.97 La humedad relativa de una temperatura en particular se define como

$$\text{Humedad relativa} = \frac{\text{presión parcial del agua}}{\text{presión de vapor del agua}} \times 100\%$$

La presión de vapor del agua a diversas temperaturas se presenta en el cuadro 8.3. (a) ¿Cuál es la humedad relativa a 30 °C cuando la presión parcial del agua es 25,0 Torr? (b) Explique qué se observaría si la temperatura del aire cayera a 25 °C.

8.98 El informe del clima de las 5 de la tarde anuncia que la temperatura ambiente es de 94 °F (34 °C) y la humedad relativa (véase ej. 8.97) es de 64%; se anticipa un descenso nocturno de 77 °F (25 °C). ¿Puede pronosticarse niebla o rocío? Explique su razonamiento.

8.99 La temperatura del agua en el golfo de Méjico puede ser tan alta como 30 °C a lo largo de la costa en el verano. Utilice el cuadro 8.3 para estimar la presión de vapor del agua de mar a esa temperatura y a 100 °C y 0 °C, suponiendo que el NaCl(aq) 0,50 *m* simula al agua de mar.

8.100 Explique en términos de eventos a nivel molecular por qué un soluto eleva el punto de ebullición y disminuye el punto de congelación de una solución.

8.101 Años atrás los químicos orgánicos usaban las mediciones del punto de congelación y de ebullición para determinar las masas molares de los compuestos que sintetizaban. Cuando 0,30 g de un soluto no volátil se disuelven en 30,0 g de CCl_4, el punto de ebullición de la solución es de 77,19 °C. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

8.102 Supongamos que 10,0 g de un compuesto orgánico utilizado como componente de las pastillas de alcanfor se disuelven en 80,0 g de benceno. El punto de congelación de la solución es de 1,20 °C. (a) ¿Cuál es la masa molar aproximada del compuesto orgánico? (b) Un análisis elemental de la sustancia indicó que la fórmula empírica es C_3H_2Cl. ¿Cuál es su fórmula molecular? (c) Calcule una masa molar más precisa del compuesto empleando las masas molares atómicas de la tabla periódica.

8.103 Cuando una masa molar se determina a partir del descenso de su punto de congelación, es posible cometer cada uno de los siguientes errores (entre otros). En cada caso, prediga si el error hará que la masa molar informada sea mayor o menor que la masa molar real. (a) Había polvo sobre la balanza, haciendo que la masa del soluto pareciera mayor que lo que era en realidad. (b) El agua se midió por volumen, considerando una densidad de 1,00 $g \cdot cm^{-3}$, pero el agua estaba más caliente y menos densa que lo supuesto. (c) El termómetro no estaba calibrado con precisión, y por lo tanto la temperatura del punto de congelación era en realidad 0,5 °C mayor que la registrada. (d) La solución no se agitó lo suficiente y por ende no se disolvió todo el soluto.

8.104 Un análisis elemental de la epinefrina dio como resultado la siguiente composición: 59,0% carbono, 26,2% oxígeno, 7,15% hidrógeno, y 7,65% nitrógeno en masa. Cuando 0,64 g de epinefrina se disolvieron en 36,0 g de benceno, el punto de congelación descendió 0,50 °C. (a) Determine la fórmula empírica de la epinefrina. (b) ¿Cuál es su masa molar? (c) Deduzca la fórmula molecular.

8.105 Interprete el siguiente verso de la *Rima del anciano marinero* de Coleridge:

> Agua, agua, por todos lados,
> Y todas las tablas se encogieron
> Agua, agua por todos lados,
> Y ninguna gota para beber

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

TÉCNICA 4 CROMATOGRAFÍA

Puesto que el aroma de una flor puede deberse a cientos de compuestos diferentes, es difícil para los fabricantes de perfumes imitar los aromas florales. Establecer las identidades y las cantidades relativas de los componentes de una fragancia en realidad fue imposible hasta el desarrollo de la cromatografía. Se utilizan técnicas relacionadas en laboratorios forenses para equiparar muestras de fluidos, por los fabricantes de comidas para probar la calidad de los productos y en la búsqueda de evidencia de vida en Marte. Todas estas técnicas dependen de diferencias sutiles en las fuerzas intermoleculares para separar compuestos.

Extracción de solventes

Si una solución acuosa de un compuesto se agita con otro líquido que es *inmiscible* (mutuamente insoluble) con agua, parte del compuesto puede disolverse en el otro solvente. Por ejemplo, el yodo molecular, I_2, es muy poco soluble en agua pero es altamente soluble en tetraclorometano, CCl_4, el cual es inmiscible con el agua. Cuando el tetraclorometano se añade al agua que contiene yodo, la mayoría del yodo se disuelve en CCl_4. Se dice que el soluto se *particiona* entre dos solventes. La *extracción por solventes* se utiliza para obtener sabores y aromas vegetales de suspensiones acuosas de una planta que fue triturada en una licuadora.

En algunos casos los mismos sólidos son sometidos a extracción por un solvente. Por ejemplo, en un proceso utilizado para descafeinar el café, los granos se mezclan con carbón activado y se pasa por encima de ellos una corriente de alta presión de "dióxido de carbono supercrítico" (dióxido de carbono a alta presión y por encima de su temperatura crítica) a aproximadamente 90 °C. Un solvente supercrítico es un fluido altamente móvil con una viscosidad muy baja. El dióxido de carbono elimina la cafeína muy soluble sin extraer los agentes saborizantes y se evapora sin dejar residuo dañino.

Cromatografía líquida

En la primera parte del siglo XX, el botánico ruso M. S. Tsvet encontró la forma de separar los numerosos pigmentos de las flores y las hojas. Trituró los materiales vegetales y disolvió los pigmentos, luego vertió la solución sobre la parte superior de un tubo vertical de yeso molido. Los pigmentos gotearon a través del yeso a diferentes velocidades, y produjeron bandas coloridas en el tubo, lo que inspiró el término *cromatografía* ("escritura de color"). La separación tuvo lugar porque el yeso absorbió los pigmentos en diferentes extensiones.

La cromatografía es uno de los medios más poderosos y utilizados para separar mezclas, puesto que es económica y puede utilizarse para dar información cuantitativa y cualitativa. El método más simple es la *cromatografía en papel*. Se coloca una gota de solución cerca del borde inferior de un soporte absorbente, como una tira de papel, denominada *fase estacionaria*. Un solvente llamado *fase móvil* se añade debajo del punto y el soporte absorbe el solvente. A medida que el nivel del solvente se eleva en el soporte, los materiales en el punto también se desplazan hacia arriba, con una velocidad que depende de cuán fuertemente se adsorbieron al soporte (fig. 1). En la *adsorción*, los solutos se adhieren a una superficie. De algún modo, hay una extracción continua entre el soporte y el solvente, que también se llama *solvente transportador*. Los solutos atraídos con más fuerza hacia el solvente que hacia el soporte se moverán a mayor velocidad.

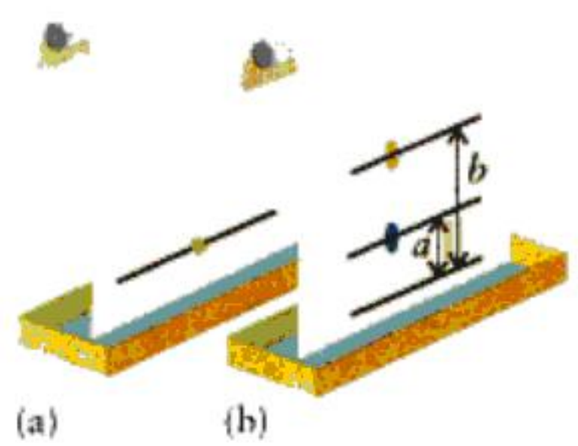


FIGURA 1 Dos etapas en la separación de una mezcla de dos componentes con cromatografía en papel. (a) Antes y después de la separación. Los valores relativos de las distancias *a* y *b* se utilizan para identificar los componentes.

Cada sustancia se identifica por su *factor de capacidad*, *k*, el tiempo relativo que pasa en cada fase:

$$k = \frac{\text{tiempo en fase estacionaria}}{\text{tiempo en fase móvil}}$$

Mientras más fuerte se adsorba el soluto en la fase estacionaria, más tomará que se mueva arriba del soporte y mayor será el valor de *k*. Este valor suele determinarse midiendo cuán lejos un soluto dado se movió en relación con el solvente.

Los mismos conceptos se aplican a la *cromatografía en columna*, donde la fase estacionaria es por lo general de pequeñas partículas de sílice, SiO_2, o alúmina, Al_2O_3. Estas sustancias no son muy reactivas y tienen superficies especialmente preparadas para incrementar su capacidad de absorber solventes. La columna está saturada con solvente y se vierte un pequeño volumen de solución que contiene solutos sobre la parte superior. Tan pronto se ha impregnado, se añade más solvente. Los solutos se desplazan hacia abajo lentamente a lo largo de la columna y se eluyen (se eliminan como fracciones) en la parte inferior (fig. 2). Si la fase móvil es menos polar que la estacionaria, los solutos menos polares serán eluídos primero y los más polares en último lugar.

Para mejorar la separación de los solutos en una mezcla, se desarrolló la *cromatografía líquida de alta performance* (HPLC). En esta técnica, la fase móvil se fuerza bajo presión a través de una larga y estrecha columna, produciendo una separación excelente en un tiempo relativamente corto. La HPLC se convirtió en el principal medio para controlar el uso de medicamentos y detectar el abuso de drogas; también se utiliza para separar los componentes que contribuyen a la fragancia de las flores.

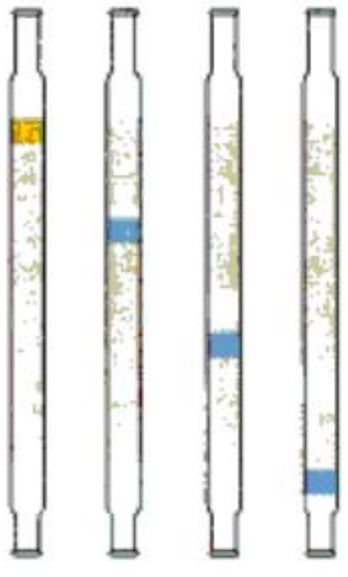


FIGURA 2 Experimento de cromatografía en columna. La mezcla se coloca en la parte superior de la columna (izquierda). A medida que el solvente pasa a través del soporte, la mezcla se escurre a lo largo de la columna y se separa en bandas.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

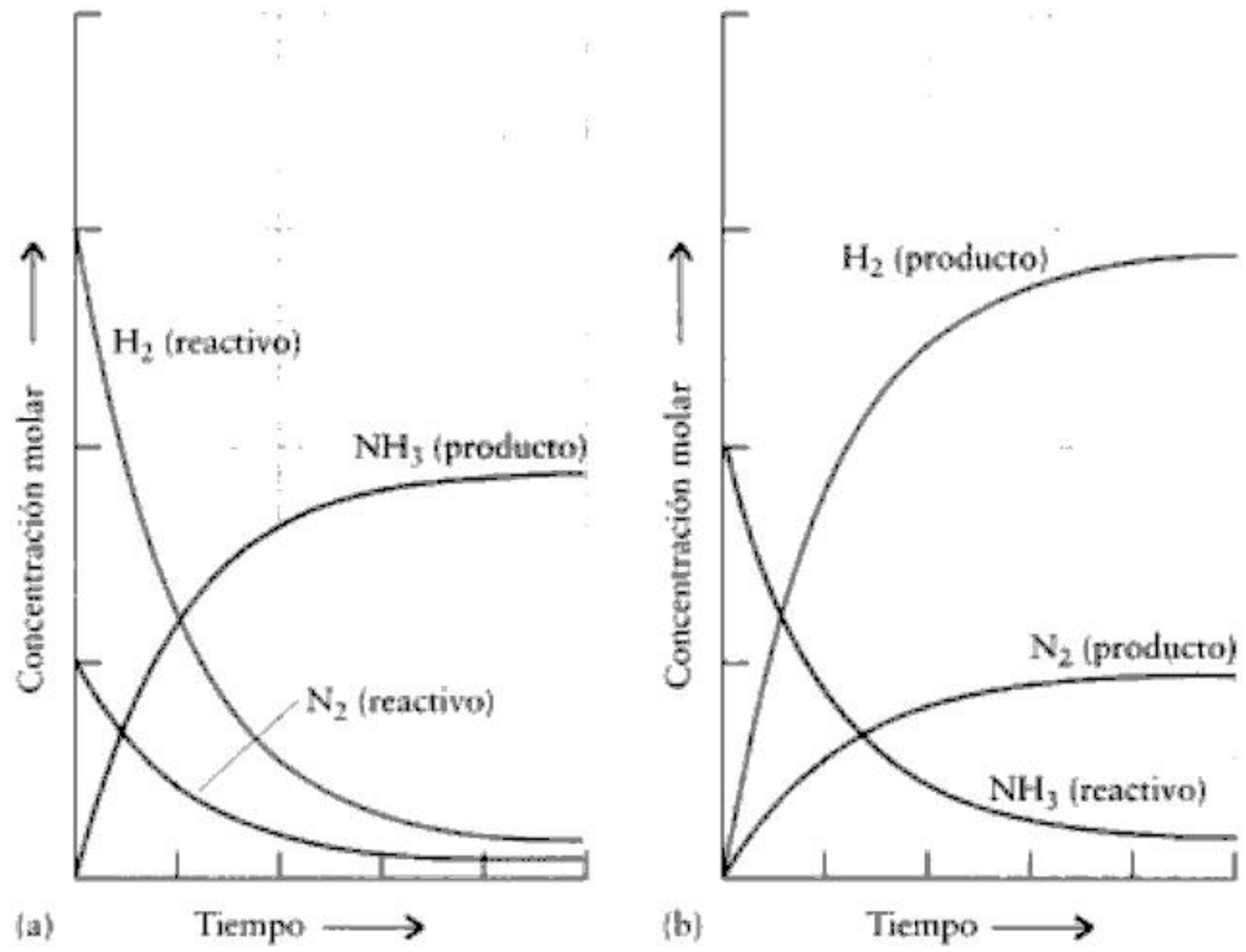


FIGURA 9.2 (a) En la síntesis de amoniaco, las concentraciones de N_2 e H_2 disminuyen con el tiempo y la de NH_3 se incrementa hasta que finalmente se asientan en valores correspondientes a una mezcla en la cual los tres están presentes y no hay más cambio neto. (b) Si el experimento se repite con amoniaco puro, se descompone y la composición se asienta en una mezcla de amoniaco, nitrógeno e hidrógeno. (Los dos gráficos corresponden a experimentos a dos temperaturas diferentes y, por lo tanto, a distintas composiciones de equilibrio.)

La reacción produce amoníaco rápidamente al principio, pero por último parece detenerse (fig. 9.2). Como indica el gráfico, no importa cuánto se espere no se forma más producto. La reacción ha alcanzado el equilibrio.

Al igual que los cambios de fase, las reacciones tienden hacia un equilibrio *dinámico* en el cual, aunque no hay cambio neto, las reacciones directas e inversas aún se producen, pero a velocidades coincidentes. Lo que sucede en realidad cuando la formación de amoníaco *parece* detenerse es que la velocidad de la reacción inversa,

$$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g) \qquad \textbf{(B)}$$

se incrementa a medida que se forma más amoníaco. En el equilibrio, el amoníaco se descompone tan pronto como se forma. De igual manera a lo que hicimos para las transiciones de fase, expresamos este estado de equilibrio dinámico reemplazando la flecha en la ecuación con "arpones" de equilibrio:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \textbf{(C)}$$

Todo equilibrio químico es equilibrio dinámico. Aunque no hay más cambio neto en el equilibrio, las reacciones directa e inversa aún tienen lugar.

Las reacciones químicas alcanzan un estado de equilibrio dinámico en el cual las velocidades de reacción directa e inversa son iguales y no hay ningún cambio neto en la composición.

9.2 Equilibrio y ley de acción de masas

En 1864, antes de que Haber comenzara su trabajo, los noruegos Cato Guldberg (un matemático) y Peter Waage (un químico) descubrieron la relación matemática que resume la composición de una mezcla de reacción en equilibrio. Como un ejemplo de su método, pueden verse los datos en el cuadro 9.1 para la reacción entre SO_2 y O_2:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad \textbf{(D)}$$

En los experimentos informados en el cuadro 9.1 se prepararon cinco mezclas con diferentes composiciones iniciales de los tres gases y se les permitió alcanzar el equilibrio a 1000, K. Luego se determinaron las composiciones de las mezclas de equilibrio y la presión total *P*. Al principio, parecía no haber ningún patrón en los datos obtenidos. Sin embargo, Guldberg y Waage notaron una relación extraordinaria: el valor de la cantidad

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

CUADRO 9.2 Constantes de equilibrio para diversas reacciones

Reacción	Temperatura (K)*	K	K_c
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ HCl(g)$	300	$4{,}0 \times 10^{31}$	$4{,}0 \times 10^{31}$
	500	$4{,}0 \times 10^{18}$	$4{,}0 \times 10^{18}$
	1000	$5{,}1 \times 10^{8}$	$5{,}1 \times 10^{8}$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ HBr(g)$	300	$1{,}9 \times 10^{17}$	$1{,}9 \times 10^{17}$
	500	$1{,}3 \times 10^{10}$	$1{,}3 \times 10^{10}$
	1000	$3{,}8 \times 10^{4}$	$3{,}8 \times 10^{4}$
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$	298	794	794
	500	160	160
	700	54	54
$2\ BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$	300	377	377
	500	32	32
	1000	5	5
$2\ HD(g) \rightleftharpoons H_2(g) + D_2(g)$	100	0,52	0,52
	500	0,28	0,28
	1000	0,26	0,26
$F_2(g) \rightleftharpoons 2\ F(g)$	500	$3{,}0 \times 10^{-11}$	$7{,}3 \times 10^{-13}$
	1000	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}2 \times 10^{-4}$
	1200	0,27	$2{,}7 \times 10^{-3}$
$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl(g)$	1000	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$
	1200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ Br(g)$	1000	$3{,}4 \times 10^{-5}$	$4{,}1 \times 10^{-7}$
	1200	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
$I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$	800	$2{,}1 \times 10^{-3}$	$3{,}1 \times 10^{-5}$
	1000	0,26	$3{,}1 \times 10^{-3}$
	1200	6,8	$6{,}8 \times 10^{-2}$
$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$	298	$6{,}8 \times 10^{-5}$	$4{,}2 \times 10^{8}$
	400	41	$4{,}5 \times 10^{4}$
	500	$3{,}6 \times 10^{-2}$	62
$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$	298	$4{,}0 \times 10^{24}$	$9{,}9 \times 10^{25}$
	500	$2{,}5 \times 10^{10}$	$1{,}0 \times 10^{12}$
	700	$3{,}0 \times 10^{4}$	$1{,}7 \times 10^{6}$
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$	298	0,98	$4{,}0 \times 10^{-2}$
	400	47,9	1,44
	500	$1{,}7 \times 10^{3}$	41

* Tres cifras significativas.

Toda reacción química tiene una tendencia espontánea hacia el equilibrio. Cuando una mezcla de reacción aún no ha producido suficientes productos para alcanzar el equilibrio, la dirección de cambio espontánea se orienta hacia más productos. En términos de la energía libre de reacción, $\Delta G_r < 0$ para la reacción directa a temperatura y presión constantes. Si por el contrario comenzamos con una mezcla de reacción que tiene un exceso de productos, la reacción *inversa* es espontánea y $\Delta G_r > 0$ para la reacción directa. Para la reacción en equilibrio, con todos los reactivos y productos presentes en sus concentraciones de equilibrio, no hay tendencia al cambio espontáneo en ninguna de las direcciones directa o inversa y $\Delta G_r = 0$. Sin duda, la energía libre de reacción cambia a medida que lo hacen las proporciones de reactivos y productos; la composición de una mezcla de reacción es la composición a la cual la energía libre de reacción es cero (fig. 9.4). Como se observa en la figura, en cualquier punto durante la reacción el signo de

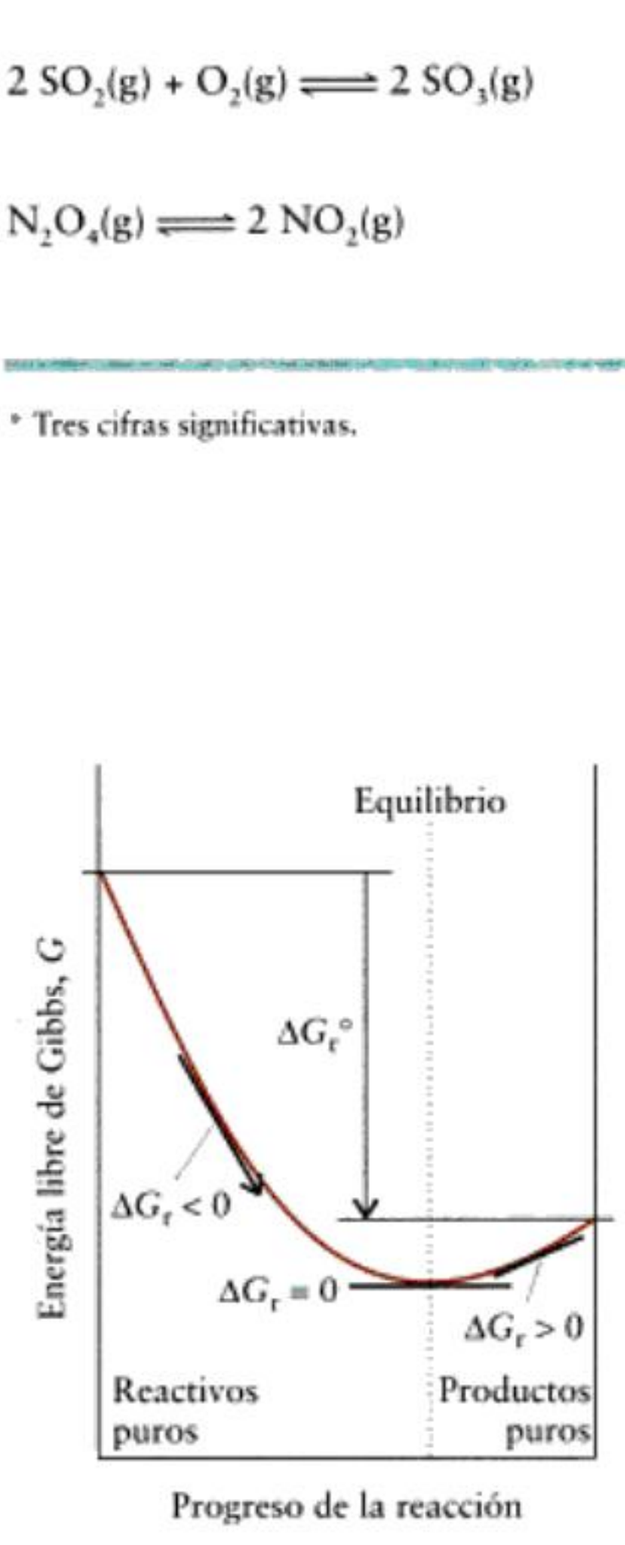


FIGURA 9.4 Variación de la energía libre de una mezcla de reacción con la composición. Una mezcla de reacción tiende espontáneamente a cambiar en la dirección de una disminución de la energía libre. Nótese que ΔG_r es la *pendiente* de la línea en cada composición, mientras que $\Delta G_r°$ es la *diferencia* entre las energías libres molares estándar de los reactivos puros y los productos puros.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

SOLUCIÓN Necesitamos reordenar la ecuación (10) para resolver el valor de K. Las energías libres de reacción normalmente están dadas en kilojoules por mol y, por lo tanto, necesitamos convertirlas a joules por mol (para que coincidan con las unidades de R).

De la ecuación (10) en la forma $\ln K = -\dfrac{\Delta G_r^\circ}{RT}$,

$$\ln K = -\frac{1{,}70 \times 10^3\ \text{J·mol}^{-1}}{(8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (298{,}15\ \text{K})} = -\frac{1{,}70 \times 10^3}{8{,}3145 \times 298{,}15}$$

Al tomar la inversa del logaritmo (e^x) encontramos que $K = 0{,}50$.

AUTOEVALUACIÓN 9.4A Utilice los datos termodinámicos del apéndice 2A para calcular K a partir de ΔG_r° para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ a 298 K.

[*Respuesta:* $K = 0{,}15$]

AUTOEVALUACIÓN 9.4B Utilice los datos termodinámicos del apéndice 2A para calcular K a partir de ΔG_r° para $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ a 298 K.

Ahora se puede comenzar a comprender mejor por qué ciertas reacciones tienen una constante de equilibrio grande y otras tienen una constante de equilibrio pequeña. Se sigue de $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$ y $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ que

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

Cuando tomamos antilogaritmos de ambos lados obtenemos

$$K = e^{-\Delta H_r^\circ/RT}\, e^{\Delta S_r^\circ/R} \qquad \textbf{(11)}$$

Vemos que puede esperarse que K sea pequeña si ΔH_r° es positiva. Por lo tanto es probable que una reacción endotérmica tenga $K < 1$ y es poco probable que forme muchos productos. Solo si ΔS_r° es grande y positivo podemos esperar $K > 1$ para una reacción endotérmica. De manera inversa, si una reacción es fuertemente exotérmica, entonces ΔH_r° es grande y negativa. Ahora puede esperarse que $K > 1$ y los productos se vean favorecidos. En otras palabras, puede esperarse que las reacciones exotérmicas fuertes continúen hasta completarse. Es probable que K caiga por debajo de 1 para las reacciones exotérmicas solo si la entalpía de reacción es pequeña y la entropía de reacción es fuertemente negativa.

El cociente de reacción, Q, tiene la misma forma que K, la constante de equilibrio, excepto que Q utiliza las actividades evaluadas en una etapa arbitraria de la reacción. La constante de equilibrio está relacionada con la energía libre estándar de reacción por $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$.

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

El valor de una constante de equilibrio indica si puede esperarse una concentración alta o baja de productos en el equilibrio. Las constantes también permiten predecir la dirección espontánea de reacción en una mezcla de reacción de cualquier composición. En las siguientes cinco secciones, se verá cómo expresar la constante de equilibrio en términos de concentraciones molares al igual que presiones parciales y cómo extraer información *cuantitativa* acerca de la composición de equilibrio de una mezcla de reacción, dado el valor de la constante de equilibrio para la reacción. Esta información es crítica para el éxito de muchos procesos industriales y es fundamental para la discusión de ácidos y bases en los siguientes capítulos.

9.4 Constante de equilibrio en términos de concentraciones molares de gases

En la ecuación (3) la constante de equilibrio se define en términos de actividades y éstas se interpretan en términos de presiones parciales o concentraciones. Los gases *siempre* aparecen en K como presiones parciales, y los solutos como molaridades. En algunos estudios, se

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

CUADRO 9.3 Relaciones entre constantes de equilibrio

Ecuación química	Constante de equilibrio
$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$	K_1
$c\,C + d\,D \rightleftharpoons a\,A + b\,B$	$K_2 = 1/K_1 = K_1^{-1}$
$na\,A + nb\,B \rightleftharpoons nc\,C + nd\,D$	$K_3 = K_1^n$

Para una reacción que puede expresarse como la suma de otras reacciones, la constante de equilibrio es el producto de las constantes de equilibrio de los componentes de la reacción.

9.6 Extensión de una reacción

Las concentraciones o las presiones parciales de los productos aparecen en el numerador de K y las concentraciones o presiones parciales de los reactivos, en el denominador. Si los productos son relativamente abundantes en el equilibrio, el numerador será grande y el denominador pequeño. Por lo tanto, K es grande cuando la mezcla de equilibrio consiste mayormente en productos. Por el contrario, cuando el numerador es pequeño y el denominador grande, K es pequeño y el equilibrio se alcanza luego de que tuvo lugar una muy pequeña reacción.

Por ejemplo, consideremos la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) \qquad K = \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}P_{Cl_2}}$$

Los experimentos muestran que $K = 4{,}0 \times 10^{18}$ a 500, K. Un valor tan grande de K señala que el sistema no alcanza el equilibrio hasta que la mayoría de los reactivos se hayan convertido en HCl. De hecho, esta reacción esencialmente continúa hasta completarse. Ahora consideremos el equilibrio

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = \frac{(P_{NO})^2}{P_{N_2}P_{O_2}}$$

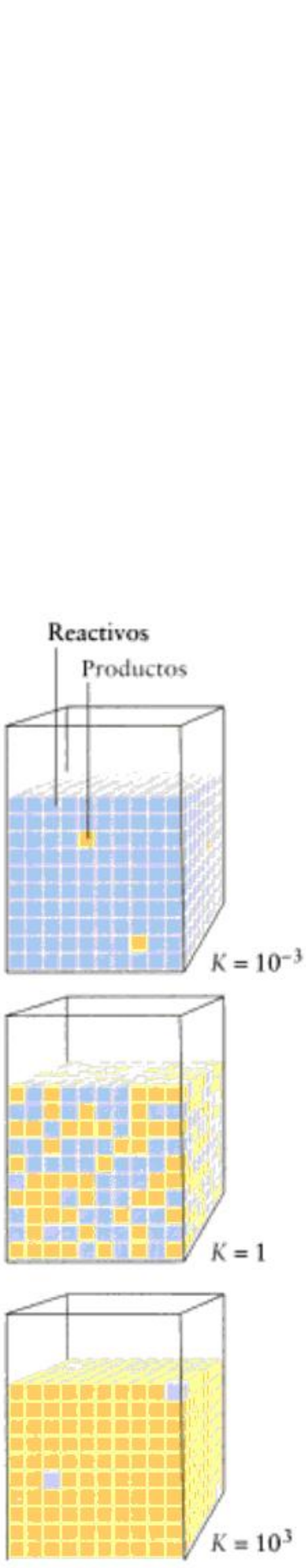
El experimento da $K = 3{,}4 \times 10^{-21}$ a 800, K. El valor pequeñísimo de K indica que los reactivos N_2 y O_2 son las especies dominantes en el sistema en equilibrio.

Podemos resumir estas observaciones como sigue (fig. 9.5):

- Valores grandes de K (mayores de alrededor de 10^3): el equilibrio favorece los productos.
- Valores intermedios de K (aproximadamente en el rango de 10^{-3} a 10^3): ni los reactivos ni los productos son muy favorecidos en el equilibrio.
- Valores pequeños de K (más pequeños que alrededor de 10^{-3}): el equilibrio favorece los reactivos.

El siguiente ejemplo muestra cómo utilizar la constante de equilibrio para calcular una concentración de equilibrio.

Si K es grande, los productos se ven favorecidos en el equilibrio; si K es pequeña, los reactivos se ven favorecidos.



EJEMPLO 9.5 Cálculo de una composición de equilibrio

Supongamos que, en una mezcla en equilibrio de HCl, Cl_2 y H_2, la presión parcial de H_2 es 0,42 mPa y que la de Cl_2 es 0,83 mPa. ¿Cuál es la presión parcial de HCl a 500, K, siendo $K = 4{,}0 \times 10^{18}$ para $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl\,(g)$?

ESTRATEGIA En el equilibrio, las presiones parciales de los reactivos y de los productos (en bar, 1 bar = 10^5 Pa) satisfacen la expresión para K. Por lo tanto, reacomode la expresión para dar la única concentración desconocida, y sustituya los datos.

FIGURA 9.5 El valor de la constante de equilibrio indica si se ven favorecidos los reactivos o los productos. En este diagrama, los reactivos se representan mediante cubos azules y los productos mediante cubos amarillos. Nótese que los reactivos se ven favorecidos cuando K es pequeña (arriba), los productos, cuando K es grande (abajo) y los reactivos y los productos se encuentran en igual abundancia cuando $K = 1$.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Utilice la estequiometría de reacción para expresar la presión parcial del producto en términos de x. Dado que inicialmente no hay N_2O presente, el cuadro de equilibrio, con todas las presiones parciales en bar, es

		N_2	O_2	N_2O
Paso 1	Presión parcial inicial	3,21	6,21	0
Paso 2	Cambio en la presión parcial	$-2x$	$-x$	$+2x$
Paso 3	Presión parcial de equilibrio	$3,21 - 2x$	$6,21 - x$	$2x$

La estequiometría de la reacción implica que si la presión parcial de O_2 disminuye en x, entonces la presión parcial de N_2 disminuye en $2x$ y la de N_2O se incrementa en $2x$.

Paso 4 La sustitución de los valores de la última línea del cuadro en la expresión para K da

$$K = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{NO_2})^2 P_{O_2}} = \frac{(2x)^2}{(3,21 - 2x)^2(6,21 - x)}$$

Cuando se la reacomoda, esta ecuación es cúbica (una ecuación en x^3). Es difícil resolver ecuaciones cúbicas con exactitud, pero puede utilizarse un programa matemático o una calculadora graficadora. Sin estos auxiliares de cálculo, puede usarse un procedimiento de aproximación para estimar la respuesta. Debido a que K es muy pequeña, se supone que x será tan pequeña que podemos reemplazar $3,21 - 2x$ por 3,21 y $6,21 - x$ por 6,21.

Estas aproximaciones simplifican la ecuación precedente a

$$K \approx \frac{(2x)^2}{(3,21)^2 \times (6,21)}$$

Esta ecuación puede resolverse fácilmente reacomodándola a

$$x \approx \left\{ \frac{(3,21)^2 \times (6,21) \times K}{4} \right\}^{1/2}$$

Puesto que $K = 3,2 \times 10^{-28}$, se obtiene

$$x \approx \left\{ \frac{(3,21)^2 \times (6,21) \times (3,2 \times 10^{-28})}{4} \right\}^{1/2} = 7,2 \times 10^{-14}$$

El valor de x es muy pequeño comparado con 3,21 (mucho menor del 5% de éste) y, por lo tanto, la aproximación es válida. Concluimos que, en el equilibrio,

$$P_{N_2} = 3,21 - 2x \text{ bar} \approx 3,21 \text{ bar}$$
$$P_{O_2} = 6,21 - x \text{ bar} \approx 6,21 \text{ bar}$$
$$P_{N_2O} = 2x \text{ bar} \approx 1,4 \times 10^{-13} \text{ bar}$$

Cuando se la sustituye en la expresión completa para la constante de equilibrio, estos valores dan $K = 3,1 \times 10^{-28}$, en gran concordancia con los valores experimentales.

AUTOEVALUACIÓN 9.10A Las presiones parciales iniciales del nitrógeno y el hidrógeno en un recipiente rígido sellado son 0,010 y 0,020 bares, respectivamente. La mezcla se calienta a una temperatura a la cual $K = 0,11$ para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$. ¿Cuáles son las presiones parciales de equilibrio de cada sustancia en la mezcla de reacción?

[*Respuesta:* N_2: 0,010 bar; H_2: 0,020 bar; NH_3: $9,4 \times 10^{-5}$ bar]

AUTOEVALUACIÓN 9.10B Se añade gas de cloruro de hidrógeno a un recipiente de reacción que contiene yodo sólido hasta que su presión parcial alcanza 0,012 bar. A la temperatura del experimento, $K = 3,5 \times 10^{-32}$ para $2\ HCl_2(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2HI(g) + Cl_2(g)$. Suponga que algo de I_2 permanece en el equilibrio. ¿Cuáles son las presiones parciales de equilibrio de cada sustancia gaseosa en la mezcla de reacción?

EJEMPLO 9.8 Ejercicio de muestra: cálculo de la composición de equilibrio utilizando una ecuación cuadrática

Suponemos que se colocan 3,12 g de PCl_5 en un vaso de reacción de volumen 500, mL y se le permite a la muestra alcanzar el equilibrio con sus productos de descomposición tricloruro de fósforo y cloro a 250, °C, cuando $K = 78,3$. Las tres sustancias son gases a 250 °C. (a) Utilice el procedi-

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

alcanzar el equilibrio una vez más. Utilice estos datos y la información del ejemplo 9.8 para calcular la nueva composición de la mezcla en equilibrio.

ESTRATEGIA El procedimiento general es el que se inició en la herramienta 9.1. Escriba la ecuación química y la expresión para su constante de equilibrio, y luego establezca un cuadro de equilibrio utilizando como presiones parciales iniciales las que se encuentran inmediatamente luego de la adición del reactivo (antes de que la reacción haya respondido). Dado que se añadió un producto, se espera que la reacción responda produciendo más reactivos. Obtenga las concentraciones iniciales de equilibrio, el valor de K y la ecuación balanceada del ejemplo 9.8.

SOLUCIÓN A partir del ejemplo 9.8 la ecuación química es la reacción I; las presiones parciales de equilibrio de los componentes son $P_{PCl_5} = 0{,}02$ bar, $P_{PCl_3} = 1{,}28$ bar, y $P_{Cl_2} = 1{,}28$ bar. Los 0,0100 moles de $Cl_2(g)$ añadidos al recipiente corresponden a una presión parcial adicional de cloro de

$$\text{A partir de } P_J = \frac{n_J RT}{V}, \qquad P_{Cl_2} = \frac{(0{,}0100\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \times (523\ \text{K})}{5{,}00 \times 10^{-4}\ \text{m}^3}$$

$$= 8{,}70 \times 10^4\ \text{Pa}$$

o 0,87 bar. La presión parcial total de cloro inmediatamente después de la adición del gas de cloro es por lo tanto 1,28 + 0,870 bar = 2,15 bar. Se diagrama el siguiente cuadro, con todas las presiones parciales en bar. Nótese que, aunque los productos reaccionan formando el reactivo, aún se puede utilizar la K para la reacción directa.

		PCl_5	PCl_3	Cl_2
Paso 1	Presión parcial inicial	0,02	1,28	2,15
Paso 2	Cambio en la presión parcial	$+x$	$-x$	$-x$
Paso 3	Presión parcial de equilibrio	$0{,}02 + x$	$1{,}28 - x$	$2{,}15 - x$

Paso 4 La sustitución de estos valores de equilibrio en la expresión para la constante de equilibrio da

$$K = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{(1{,}28 - x) \times (2{,}15 - x)}{0{,}02 + x} = \frac{2{,}75 - 3{,}43x + x^2}{0{,}02 + x}$$

A partir del ejemplo 9.8, se sabe que $K = 78{,}3$. La adición de producto no afectó su valor. La expresión se reacomoda luego para formar la ecuación cuadrática

$$x^2 - 81{,}7x + 1{,}18 = 0$$

Las raíces de esta ecuación son 81,7 y 0,01. Como $1{,}28 - x$ es una presión parcial, se selecciona $x = 0{,}02$ como la solución aceptable. Se sigue que, en el equilibrio

$$P_{PCl_5} = 0{,}02 + x\ \text{bar} = 0{,}02 + 0{,}01\ \text{bar} = 0{,}03\ \text{bar}$$
$$P_{PCl_3} = 1{,}28 - x\ \text{bar} = 1{,}28 - 0{,}01\ \text{bar} = 1{,}27\ \text{bar}$$
$$P_{Cl_2} = 2{,}15 - x\ \text{bar} = 2{,}15 - 0{,}01\ \text{bar} = 2{,}14\ \text{bar}$$

Nótese que se ha incrementado la presión parcial de reactivos y las presiones parciales de los productos han disminuido respecto de sus valores iniciales.

AUTOEVALUACIÓN 9.13A Supongamos que la mezcla de equilibrio en el ejemplo 9.7 se perturba añadiendo 3,00 moles de $N_2(g)$ y luego nuevamente se le permite al sistema alcanzar el equilibrio. Utilice esta información y los datos del ejemplo 9.7 para calcular la nueva composición de la mezcla de equilibrio.

[*Respuesta:* 23,2 bar de N_2; 6,21 bar de O_2; $1{,}0 \times 10^{-12}$ bar de N_2O]

AUTOEVALUACIÓN 9.13B Los gases nitrógeno, hidrógeno y amoníaco alcanzaron el equilibrio en un recipiente de volumen 1,00 L a 298 K. Las presiones parciales de equilibrio son 0,080 atm N_2, 0,050 atm H_2 y 2,60 atm NH_3. Para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, $K = 6{,}8 \times 10^5$. Calcule las nuevas presiones parciales de equilibrio si la mitad del NH_3 se extrae del recipiente y se restablece el equilibrio.

Cuando se añade un reactivo a una mezcla de reacción en el equilibrio, la reacción tiende a formar productos. Cuando se extrae un reactivo, tienden a formarse más reactivos. Cuando se añade un producto, la reacción tiende a formar reactivos. Cuando se extrae un producto, se forman más productos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

ra. Por lo tanto, debemos ser capaces de utilizarla para relacionar la constante de equilibrio a una temperatura con su valor a otra temperatura.

¿CÓMO SE HACE?

Para encontrar la relación cuantitativa entre las constantes de equilibrio para la misma reacción a dos temperaturas T_1 y T_2, notamos que la ecuación (10) nos permite escribir la relación entre las energías libres estándar de reacción y las constantes de equilibrio K_1 y K_2 a las dos temperaturas:

$$\Delta G_{r,1}^\circ = -RT_1 \ln K_1 \qquad \Delta G_{r,2}^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

Estas dos expresiones se reordenan a

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_{r,1}^\circ}{RT_1} \qquad \ln K_2 = -\frac{\Delta G_{r,2}^\circ}{RT_2}$$

Sustrayendo el segundo del primero se obtiene

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta G_{r,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta G_{r,2}^\circ}{T_2}\right)$$

En este punto, se introduce la definición de ΔG_r° en términos de ΔH_r° y ΔS_r°:

$$\Delta G_{r,1}^\circ = \Delta H_{r,1}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}^\circ \qquad \Delta G_{r,2}^\circ = \Delta H_{r,2}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}^\circ$$

Que da

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{r,1}^\circ - T_1\Delta S_{r,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}^\circ - T_2\Delta S_{r,2}^\circ}{T_2}\right)$$
$$= -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{r,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{r,2}^\circ}{T_2} - \Delta S_{r,1}^\circ + \Delta S_{r,2}^\circ\right)$$

Suele ser razonable presuponer que ΔH_r° y ΔS_r° son ambos independientes de la temperatura en el rango de temperaturas de interés. Cuando hacemos esta aproximación, las entropías de reacción se cancelan y queda

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

La expresión que acabamos de describir es una versión cuantitativa del principio de Le Chatelier para el efecto de la temperatura, lo cual suele reordenarse (multiplicando por –1 y luego utilizando $\ln a - \ln b = \ln (a/b)$ en la **ecuación de van 't Hoff** :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (16)^*$$

Esta ecuación a menudo se denomina *isócora* de van 't Hoff. para distinguirla de la ecuación de presión osmótica de van 't Hoff (sección 8.17). Una isócora es el gráfico de una ecuación para un proceso a volumen constante.

En esta expresión, K_1 es la constante de equilibrio cuando la temperatura es T_1 y K_2 es la constante de equilibrio cuando la temperatura es T_2 .

Veamos cómo la ecuación de van 't Hoff da cuenta del principio de Le Chatelier para el efecto de la temperatura sobre un equilibrio. Supongamos que la reacción es endotérmica, entonces ΔH_r° es positiva. Si $T_2 > T_1$, entonces $1/T_2 < 1/T_1$ y el término en el paréntesis es también positivo. Por lo tanto, $\ln (K_2/K_1)$ es positivo, lo cual implica que $K_2/K_1 > 1$ y por consiguiente $K_2 > K_1$. Es decir, un aumento de la temperatura favorece la formación de producto si la reacción es endotérmica. Se predice el efecto opuesto para una reacción exotérmica porque ΔH_r° es entonces negativo.

Unas palabras de advertencia: cuando se utiliza la ecuación de van't Hoff para reacciones que involucran gases, las constantes de equilibrio deben ser K, no K_c. Si se quiere un nuevo valor de K_c para una reacción de fase gaseosa, a partir de K_c se convierte K a la temperatura inicial [utilizando la ecuación (15)], se utiliza la ecuación de van't Hoff para calcular el valor de K a la nueva temperatura y luego se convierte K en la nueva K_c utilizando la ecuación (15) a la nueva temperatura.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

(b) $Li_2CO_3(s) \rightarrow Li_2O(s) + CO_2(g)$

(c) $CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$ $H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$

9.13 Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones, utilizando la información del apéndice 2A:

(a) combustión del hidrógeno: $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g)$

(b) oxidación del monóxido de carbono: $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$

(c) descomposición de la piedra caliza: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

9.14 Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones, utilizando la información del apéndice 2A:

(a) La síntesis del disulfuro de carbono para el gas natural (metano):

$$2\ CH_4(g) + S_8(s) \rightleftharpoons 2\ CS_2(l) + 4\ H_2S(g)$$

(b) la producción de acetileno a partir del carburo de calcio:

$$CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

(c) la oxidación del amoníaco, el primer paso en la producción de ácido nítrico:

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

(d) la síntesis industrial de la urea, un fertilizante común:

$$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$$

9.15 Calcule la energía libre estándar de cada una de las siguientes reacciones:

(a) $I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$, $K = 6{,}8$ at 1200. K

(b) $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$, $K = 1{,}1 \times 10^{-12}$ a 298 K

9.16 Calcule la energía libre estándar para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$, $K = 54$ at 700, K

(b) $CCl_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CCl_3CO_2^-(aq) + H_2O^+(aq)$, K = 0,30 a 298 K

9.17 Si $Q = 1{,}0$ para la reacción $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g)$ a 25 °C, ¿la reacción tenderá a formar productos o reactivos o estará en equilibrio?

9.18 Si $Q = 1{,}0 \times 10^{50}$ para la reacción $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ a 25 °C, ¿la reacción tenderá a formar productos o reactivos o estará en equilibrio?

9.19 (a) Calcule la energía libre de la reacción $I_2(g) \rightarrow 2\ I(g)$ a 1200, K ($K = 6{,}8$) cuando las presiones parciales de I_2 y I son 0,13 bar y 0,98 bar, respectivamente. (b) ¿Cuál es la dirección espontánea de la reacción? Explique brevemente.

9.20 Calcule la energía libre de la reacción $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow PCl_5(g)$ a 230, °C cuando las presiones parciales de PCl_3, Cl_2 y PCl_5 son 0,22 bar, 0,41 bar, y 1,33 bar, respectivamente. ¿Cuál es la dirección espontánea de cambio, dado que $K = 49$ a 230, °C.

9.21 (a) Calcule la energía libre de reacción de $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ cuando las presiones parciales de N_2, H_2 y NH_3 son 4,2 bar, 1,8 bar, y 21 bar, respectivamente y la temperatura es de 400, K. Para esta reacción, $K = 41$ a 400, K. (b) Indique si es probable que esta mezcla de reacción forme reactivos, productos o se encuentre en equilibrio.

9.22 (a) Calcule la energía libre de reacción de $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$ a 700, K cuando las concentraciones de H_2, I_2 y HI son 0,16 mol·L^{-1}, 0,25 mol·L^{-1}, y 2,17 mol·L^{-1}, respectivamente. Para esta reacción, $K_C = 54$ a 700, K. (b) Indique si es probable que esta mezcla de reacción forme reactivos, productos o esté en equilibrio.

9.23 Determine la K_c para cada uno de los siguientes equilibrios a partir del valor de K:

(a) $2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$, $K = 1{,}8 \times 10^{-2}$ a 500, K

(b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K = 167$ a 1073 K

9.24 Determine K_c para cada uno de los siguientes equilibrios a partir del valor de K:

(a) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $K = 3{,}4$ a 1000, K

(b) $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, $K = 9{,}4 \times 10^{-2}$ a 24 °C

9.25 Para la reacción $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ a 400, K, $K = 41$. Encuentre el valor de K para cada una de las siguientes reacciones a la misma temperatura:

(a) $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$

(b) $\frac{1}{2}\ N_2(g) + \frac{3}{2}\ H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

(c) $2\ N_2(g) + 6\ H_2(g) \rightleftharpoons 4\ NH_3(g)$

9.26 La constante de equilibrio para la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ tiene el valor $K = 2{,}5 \times 10^{10}$ a 500, K. Encuentre el valor de K para cada una de las siguientes reacciones a la misma temperatura.

(a) $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

(b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

(c) $3\ SO_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 3\ SO_3(g)$

9.27 En una mezcla de equilibrio en fase gaseosa de H_2, I_2 y HI a 500, K, [HI] = $2{,}21 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} y [I_2] = $1{,}46 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Dado el valor de la constante de equilibrio en el cuadro 9.2, calcule la concentración de H_2.

9.28 En una mezcla de equilibrio en fase gaseosa de H_2, Cl_2 y HCl a 1000, K, [HCl] = $1{,}45 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} y [Cl_2] = $2{,}45 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}. Utilice los datos del cuadro 9.2 para calcular la concentración de H_2.

9.29 En una mezcla en equilibrio en fase gaseosa de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 a 500, K, $P_{PCl_5} = 1{,}18$ bar, $P_{Cl_2} = 5{,}43$ bar. ¿Cuál es la presión parcial de PCl_3, dado que $K = 25$ para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$?

9.30 En una mezcla en equilibrio en fase gaseosa de $SbCl_5$, $SbCl_3$ y Cl_2 a 500, K, $P_{SbCl_5} = 0{,}072$ bar y $P_{SbCl_3} = 5{,}02$ mbar. Calcule la presión parcial de equilibrio del Cl_2, dado que $K = 3{,}5 \times 10^{-4}$ para la reacción $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$.

9.31 Para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$, $K = 160$, a 500 K. Un análisis de una mezcla de reacción a 500, K mostró que tenía la composición $P_{H_2} = 0{,}20$ bar, $PI_2 = 0{,}10$ bar y $P_{HI} = 0{,}10$ bar. (a) Calcule el cociente de reacción. (b) ¿La muestra de reacción se encuentra en equilibrio? (c) Si no lo está, ¿existe una tendencia a formar más reactivos o más productos?

9.32 El análisis de una mezcla de reacción mostró que tiene la composición de 0,417 mol·L^{-1} de N_2, 0,524 mol·L^{-1} de H_2 y 0,122 mol·L^{-1} de NH_3 a 800, K, a la temperatura $K_c = 0{,}278$ para $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$. (a) Calcule el cociente de reacción Q_c. (b) ¿La mezcla de reacción se encuentra en equilibrio? (c) Si no, ¿hay tendencia a formarse más reactivos o más productos?

9.33 Un vaso de reacción de 0,500 L a 700, K contiene $1{,}20 \times 10^{-3}$ moles de $SO_2(g)$, $5{,}0 \times 10^{-4}$ moles de $O_2(g)$ y $1{,}0 \times 10^{-4}$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

9.90 La pK para la autoprotólisis (en realidad, la autodeuterólisis, porque se transfiere un deuterón) de agua pesada (D_2O) es 15,136 a 20, °C y 13,8330 a 30, °C. Suponiendo que el $\Delta H_r°$ para esta reacción es independiente de la temperatura, calcule $\Delta S_r°$ para la reacción de autoprotólisis. Sugiera una razón por la cual la constante de autoprotólisis del agua pesada difiere de la del agua común.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

9.91 La reacción global de la fotosíntesis es 6 $CO_2(g)$ + 6 $H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(aq)$ + 6 $O_2(g)$ y $\Delta H°$ = +2802 kJ. Suponga que la reacción está en equilibrio. Enuncie el efecto que tendrá cada uno de los siguientes cambios sobre la composición de equilibrio (tiende a virar hacia la formación de reactivos, tiende a virar hacia la formación de productos o no tiene efecto). (a) La presión parcial de O_2 se incrementa. (b) El sistema se comprime. (c) La cantidad de CO_2 se incrementa. (d) La temperatura se incrementa. (e) Se sustrae algo de $C_6H_{12}O_6$ (f) Se añade agua. (g) La presión parcial de CO_2 disminuye.

9.92 La disminución de ozono en la estratósfera puede resumirse mediante la ecuación 2 $O_3(g) \rightleftharpoons$ 3 $O_2(g)$. (a) A partir de los valores del apéndice 2A determine la energía libre estándar y la entropía libre estándar para la reacción. (b) ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción a 25 °C? ¿Cuál es la importancia de sus respuestas con respecto a la disminución de ozono?

9.93 A 1565 K, las constantes de equilibrio para las reacciones (1) 2 $H_2O(g) \rightleftharpoons$ 2 $H_2(g)$ + $O_2(g)$ y (2) 2 $CO_2(g) \rightleftharpoons$ 2 $CO(g)$ + $O_2(g)$ son $1,6 \times 10^{-11}$ y $1,3 \times 10^{-10}$, respectivamente. (a) ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción (3) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ a esa temperatura? (b) Muestre que la forma en la cual se calculan las constantes de equilibrio es compatible con la forma en la cual se calculan los valores de $\Delta G_r°$ cuando se combinan dos o más ecuaciones determinando $\Delta G_r°$ para las reacciones (1) y (2) y utilizando esos valores para calcular $\Delta G_r°$ y K_3 para la reacción (3).

9.94 A 25 °C, $K_c = 4,66 \times 10^{-3}$ para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$. Si 2,50 g de N_2O_4 y 0,330 g de NO_2 se colocan en un vaso de reacción de 2,00 L, ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de N_2O_4 y NO_2?

9.95 Digamos que α es la fracción de moléculas de PCl_5 que se descompusieron en PCl_3 y Cl_2 en la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ en un recipiente de volumen constante; luego, la cantidad de PCl_5 en el equilibrio es $n(1 - \alpha)$, donde n es la cantidad presente inicialmente. Derive una ecuación para K en términos de la presión total P, y resuélvala en términos de P. Calcule la fracción descompuesta a 556 K, temperatura a la cual K = 4,96 y la presión total es (a) 0,50 bar; (b) 1,00 bar.

9.96 Los tres compuestos metilpropeno, *cis*-2-butano y *trans*-2-buteno son isómeros con la fórmula C_4H_8, con $\Delta G_f°$ = +58,07 +65,86 y +62,97 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente. En presencia de un catalizador metálico adecuado, estos tres componentes pueden convertirse mutuamente para dar una mezcla gaseosa en equilibrio. ¿Cuál será el porcentaje de cada isómero presente a 25 °C una vez que se establece el equilibrio?

9.97 (a) ¿Cuál es la energía libre estándar de la reacción $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ cuando K = 1,00? (b) A partir de los datos disponibles en el apéndice 2A, estime la temperatura a la cual K = 1. (c) A esa temperatura, un cilindro se llena con $CO(g)$ a 10,00 bar, $H_2O(g)$ a 10,00 bar, $H_2(g)$ a 5,00 bar, y $CO_2(g)$ a 5,00 bar. ¿Cuál será la presión parcial de cada uno de estos gases cuando el sistema alcance el equilibrio? (d) Si en cambio el cilindro se llenase con $CO(g)$ a 6,00 bar, $H_2O(g)$ a 4,00 bar, $H_2(g)$ a 5,00 bar, y $CO_2(g)$ a 10,00 bar, ¿Cuáles serían las presiones parciales en el equilibrio?

9.98 Considere el equilibrio $A(g) \rightleftharpoons 2\ B(g) + 3\ C(g)$ a 25 °C. Cuando A se carga en un cilindro a 10,0 atm y se le permite al sistema alcanzar el equilibrio, se descubre que la presión final es 15,76 atm. ¿Cuál es la $\Delta G_r°$ para la reacción?

9.99 (a) Calcule las energías libres de formación de los átomos halógenos X(g) a 1000, K a partir de los datos disponibles en el cuadro 9.2. (b) Muestre cómo esta información se correlaciona con la fuerza de enlace X—X diagramando la energía libre de formación de los átomos contra la energía de disociación de enlace y el número atómico. Analice cualquier tendencia que observe.

9.100 (a) Suponga que se introducen 10,00 g de $NH_3(g)$ puro en un cilindro de 4,0 L a 25 °C y luego se lo calienta a 127 °C. ¿Cuál será la presión total en el cilindro cuando alcance el equilibrio? Utilice el valor de K del cuadro 9.2. (b) ¿Cómo se compara la constante de equilibrio para la reacción a 127 °C con la calculada a partir de los datos termodinámicos tabulados en el apéndice 2A?

9.101 Para cada uno de los siguientes procesos, diga si la reacción tiene $K > 1$ o $K < 1$ a temperatura ambiente. Para cada reacción que tiene $K < 1$ a temperatura ambiente, indique si se espera que K se incremente por encima de 1 a una menor o mayor temperatura. Explique sus respuestas.

(a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightarrow CuSo_4(s) + 5\ H_2O\ (g)$

(b) $KCl(s) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq)$

(c) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$

(d) La combustión de $C_8H_{16}(l)$

9.102 El gas arsina, AsH_3, se descompone mediante la reacción 2 $AsH_3(g) \rightarrow$ 2 $As(s)$ + 3 $H_2(g)$. En un experimento, se colocó arsina pura en un recipiente sellado rígido de 1,00 L a 0,52 bar y 298 K. Luego de que se alcanzó el equilibrio, se descubrió que la presión total en el recipiente era de 0,64 bar.

(a) Calcule las presiones parciales en el equilibrio de H_2 y AsH_3.

(b) Calcule la masa (en gramos) de As producida una vez alcanzado el equilibrio.

(c) Calcule K para esta reacción.

9.103 (a) Calcule K a 25 °C para la reacción $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ Br(g)$ a partir de los datos termodinámicos provistos en el apéndice 2A. (b) ¿Cuál es la presión de vapor del bromo líquido? (c) ¿Cuál es la presión parcial del Br(g) por encima del líquido en un botella de bromo a 25 °C? (d) Un estudiante desea añadir 0,0100 moles de Br_2 a una reacción y lo hace llenando un recipiente vacío con vapor de Br_2 a partir de un depósito que contiene solo bromo líquido en equilibrio con su vapor. El recipiente será

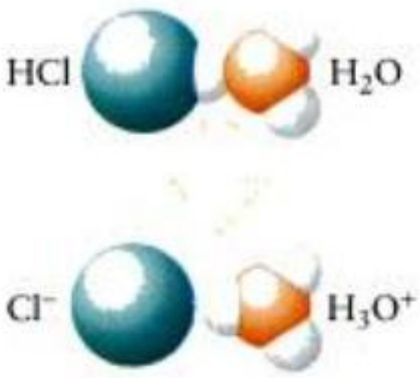
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

¿Las moléculas de HCl y de H_2O necesitan estar en contacto para que se lleve a cabo la reacción de transferencia de protón?



Enlace multimedia **Animación:** Figure 10.1 Reaction of HCl with water

FIGURA 10.1 Cuando una molécula de HCl se disuelve en agua, se forma un puente de hidrógeno entre el átomo de H del HCl (el ácido) y el átomo de O de una molécula de H_2O vecina (la base). El núcleo del átomo de hidrógeno se separa de la molécula de HCl para convertirse en parte de un ión hidronio.

niciones fueron propuestas en forma independiente por el químico inglés Thomas Lowry y la teoría basada en ellas se denomina **teoría de Brønsted-Lowry** de los ácidos y las bases. La transferencia de protones y el equilibrio rápido que se establece entre los dadores de protones y los aceptores de protones en solución es el tema central de este capítulo y del próximo.

Aun cuando una sustancia pueda ser *clasificada* como un ácido en ausencia de una base, solo puede *actuar* como un ácido si una base está presente para aceptar sus protones ácidos. Un ácido no libera simplemente su protón ácido: el protón se *transfiere* a la base. Por ejemplo, el HCl es un ácido de Brønsted. En fase gaseosa, una molécula de HCl permanece intacta. Sin embargo, cuando el cloruro de hidrógeno se disuelve en agua, el átomo de hidrógeno forma un puente de hidrógeno con el átomo de oxígeno de una molécula de H_2O vecina y entonces su protón migra inmediatamente hacia la molécula de agua, que en este caso actúa como una base (fig. 10.1). Este proceso es una **reacción de transferencia de protón,** una reacción en la cual un protón se transfiere de una especie a otra. Se dice que la molécula de HCl se vuelve **desprotonada:**

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Puesto que en el equilibrio virtualmente todas las moléculas de HCl donaron sus protones al agua, se clasifica al HCl como *ácido fuerte*. Esencialmente, la reacción de transferencia de protón se completa. El ión H_3O^+ recibe el nombre de *ión hidronio*. Está fuertemente hidratado en solución y existe cierta evidencia de que $H_9O_4^+$ constituye una mejor representación de dicha especie. Sin embargo, para todos los propósitos de este libro resulta adecuado formular al ión hidronio como H_3O^+ y nos recuerda que una transferencia de protón siempre ocurre entre un ácido y una base; H^+ no existe por sí solo en agua.

Otro ejemplo de un ácido es el cianuro de hidrógeno, HCN, que transfiere su protón al agua cuando forma la solución conocida como ácido cianhídrico, HCN(aq). Empero, solo una pequeña fracción de las moléculas de HCN dona sus protones. La reacción de transferencia de protón se escribe en este caso empleando las semiflechas (arpones) de equilibrio:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$$

El equilibrio entre el HCN y su forma desprotonada, CN^-, es dinámico. En una representación molecular del ácido cianhídrico, se puede imaginar a los protones intercambiándose incesantemente entre las moléculas de HCN y las de H_2O, de manera que existe una concentración baja pero constante de iones CN^- y H_3O^+. Puesto que solo una fracción de las moléculas de HCN dona sus protones, el HCN se clasifica como *ácido débil* en agua.

Recuérdese que un ácido de Arrhenius es un compuesto químico que produce iones hidronio en agua y que una base de Arrhenius es un compuesto químico que produce iones hidróxido en agua.

La definición de Brønsted incluye también la posibilidad de que un ión sea un ácido (una opción no permitida por la definición de Arrhenius). Por ejemplo, un ión hidrogenocarbonato, HCO_3^-, una de las especies presentes en las aguas naturales, puede actuar como un dador de protón débil. En agua (fig. 10.2),

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

FIGURA 10.2 Las estalactitas cuelgan desde el techo de una gruta y las estalagmitas crecen desde el suelo. Ambas formaciones están constituidas por carbonato de calcio insoluble generado a partir de los iones solubles de hidrogenocarbonato presentes en el agua subterránea.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

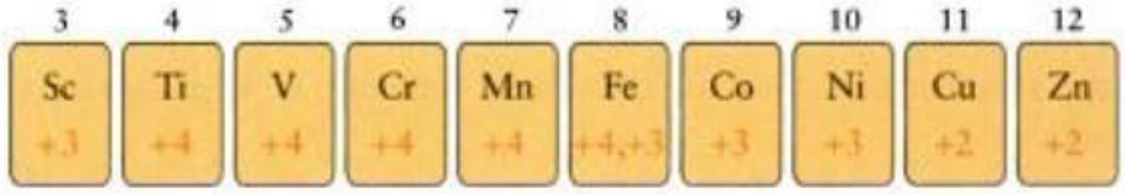


FIGURA 10.6 Ciertos elementos del bloque *d* forman óxidos anfóteros, particularmente en los estados de oxidación intermedios de su rango (como se muestra aquí para la primera serie).

ácidos como con bases se clasifican como **anfóteras,** del término griego que significa "ambos". Por ejemplo, el óxido de aluminio, Al_2O_3, es anfótero. Reacciona con ácidos

$$Al_2O_3(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2O(l)$$

y también reacciona con bases

$$2\ NaOH(aq) + Al_2O_3(s) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Na[Al(OH)_4](aq)$$

El producto de la segunda reacción es el aluminato de sodio, que contiene el ión aluminato, $Al(OH)_4^-$. Otros elementos de los grupos principales que forman óxidos anfóteros se muestran en la figura 10.5. El carácter ácido, anfótero o básico de los óxidos de los metales del bloque *d* depende de su estado de oxidación (fig. 10.6, véase también el capítulo 16).

Los metales forman óxidos básicos; los no metales forman óxidos ácidos; los elementos ubicados sobre la línea diagonal entre el berilio y el polonio y varios metales del bloque d forman óxidos anfóteros.

La química de los óxidos ácidos y básicos se estudia con mayor profundidad en los capítulos 14 a 16.

10.4 Intercambio de protones entre moléculas de agua

Una consecuencia importante de las definiciones de Brønsted acerca de los ácidos y de las bases es que la misma sustancia puede funcionar tanto como un ácido como una base. Por ejemplo, se ha visto que una molécula de agua acepta un protón de una molécula de ácido (como HCl o HCN) para formar un ión H_3O^+. De esta manera, el agua es una base. Sin embargo, una molécula de agua puede donar un protón a una base (como O^{2-} o NH_3) y convertirse en un ión OH^-. Así, el agua es también un ácido. El agua se describe como **anfiprótica,** lo que significa que puede actuar como un dador de protones o como un aceptor de protones.

Puesto que el agua es anfiprótica –debido a que es tanto un ácido de Brønsted como una base de Brønsted– la transferencia de protón entre las moléculas de agua ocurre incluso en el agua pura. La reacción es muy rápida y el equilibrio

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad \textbf{(A)}$$

está siempre presente en el agua y en las soluciones acuosas. En cada vaso de agua, los protones de los átomos de hidrógeno migran incesantemente entre las moléculas. Este tipo de reacción, en la cual una molécula transfiere un protón a otra molécula de la misma clase, se denomina **autoprotólisis** (fig. 10.7). Puesto que un enlace O—H es fuerte, se debe esperar que la fracción de protones transferida sea muy pequeña.

La constante de equilibrio para la reacción (**A**) es

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{(a_{H_2O})^2}$$

En las soluciones acuosas diluidas (las únicas que se consideran en este capítulo), el solvente, agua, es prácticamente puro y por lo tanto su actividad puede considerarse como igual a 1. La expresión resultante recibe el nombre de **constante de autoprotólisis** del agua y se escribe como K_w:

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} \qquad \textbf{(1a)}$$

Como se vio en la sección 9.3, la actividad de un soluto J en una solución diluida es aproximadamente igual a la molaridad respecto de la molaridad estándar, $[J]/c^o$ y por lo tanto una forma práctica de esta expresión es

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad \textbf{(1b)*}$$

¿La transferencia de protón que ocurre durante la autoprotólisis es unimolecular o bimolecular?

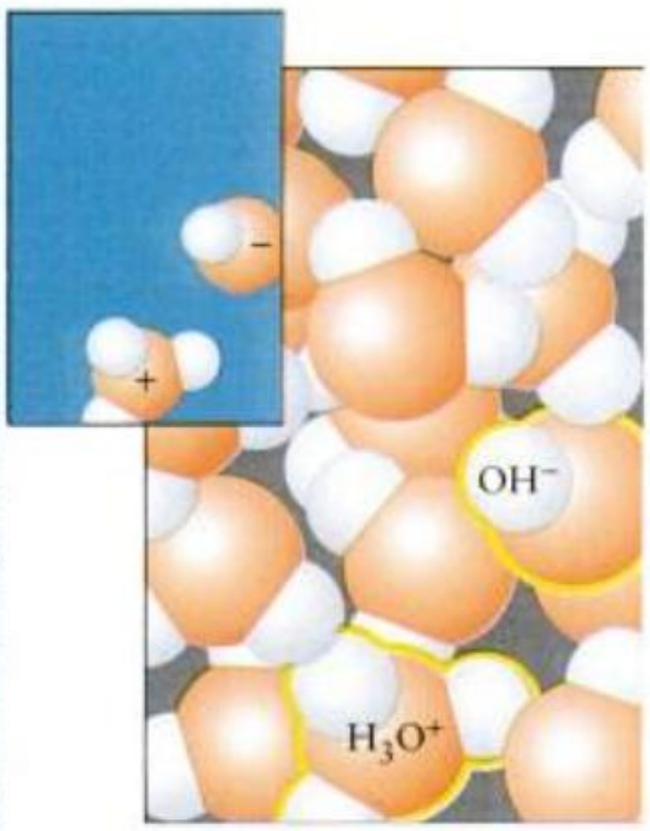


FIGURA 10.7 Como resultado de la autoprotólisis, el agua pura está compuesta tanto por iones hidronio e hidróxido como por moléculas de agua. La concentración de iones que resulta de la autoprotólisis es solo de alrededor de 10^{-7} mol·L^{-1}, y por lo tanto alrededor de 1 molécula en 200 millones está ionizada. El recuadro superpuesto muestra solo los iones.

Animación: Figure 10.7 Autoprotolysis of water

Enlace multimedia

K_w también se conoce comúnmente como *constante de autoionización* y a veces *constante del producto iónico* del agua.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

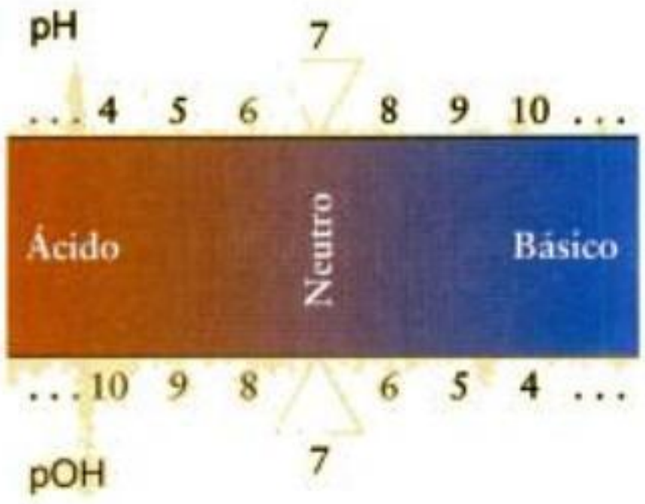


FIGURA 10.11 Los números a lo largo de la parte superior del rectángulo representan valores de pH para un rango de soluciones y los de la parte inferior son los valores de pOH de las mismas soluciones. Obsérvese que la suma de los valores de pH y pOH para una solución dada es siempre igual a 14. La mayoría de los valores de pH y pOH se encuentran en el rango de 1 a 14, pero dichos valores pueden ubicarse por fuera de él e incluso ser negativos.

10.6 pOH de las soluciones

Muchas expresiones cuantitativas relativas a los ácidos y las bases se simplifican enormemente y se recuerdan con más facilidad cuando se emplean logaritmos. El término **pX** es una generalización del pH:

$$pX = -\log X \tag{4}$$

Por ejemplo, el **pOH** se define como

$$pOH = -\log a_{OH^-} \tag{5a}$$

que, por las mismas razones que las indicadas para el pH, se simplifica normalmente a

$$pOH = -\log [OH^-] \tag{5b}^*$$

El pOH es conveniente para indicar las molaridades de los iones OH^- en solución. Por ejemplo, en el agua pura, donde la molaridad de los iones OH^- es $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, el pOH es 7,00. De manera similar, con la expresión pK_w se quiere indicar

$$pK_w = -\log K_w = -\log (1{,}0 \times 10^{-14}) = 14{,}00$$

Los valores de pH y pOH están relacionados entre sí. Para hallar dicha relación, se debe empezar por la expresión de la constante de autoprotólisis del agua: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$. Luego se toman logaritmos en ambos miembros de la ecuación y se aplica la propiedad $\log ab = \log a + \log b$. Se obtiene

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log K_w$$

La multiplicación de ambos miembros de la ecuación por −1 da como resultado

$$-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = -\log K_w$$

lo cual es lo mismo que

$$pH + pOH = pK_w \tag{6a}^*$$

Puesto que $pK_w = 14{,}00$ a 25 °C, a dicha temperatura

$$pH + pOH = 14{,}00 \tag{6b}$$

La ecuación (6) muestra que el pH y el pOH de una solución poseen valores complementarios: si uno de ellos aumenta, el otro disminuye de manera que la suma de ambos permanezca constante (fig. 10.11).

El pH y el pOH de una solución se relacionan mediante la expresión $pH + pOH = pK_w$.

ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Las soluciones de diferentes ácidos con la misma concentración pueden no presentar el mismo pH. Por ejemplo, el pH del CH_3COOH(aq) 0,10 M es cercano a 3; pero el HCl(aq) 0,10 M tiene un pH cercano a 1. Se debe concluir que la molaridad de H_3O^+ en el CH_3COOH(aq) 0,10 M es *menor* que la del HCl(aq) 0,10 M. De manera similar, se observa que la molaridad de OH^- es *menor* en el NH_3(aq) 0,10 M que en el NaOH(aq) 0,10 M. La explicación para esto debe ser que el CH_3COOH no está completamente desprotonado y que el NH_3 no se encuentra completamente protonado en agua. Es decir que el ácido acético y el amoníaco son un ácido débil y una base débil, respectivamente. La desprotonación incompleta del CH_3COOH explica por qué las soluciones de HCl y de CH_3COOH con la misma molaridad reaccionan en distintas proporciones con un metal (fig. 10.12).

La mayoría de los ácidos y de las bases que existen en la naturaleza son débiles. Por ejemplo, la acidez natural del agua fluvial se debe generalmente a la presencia de ácido carbónico (H_2CO_3, originado a partir del CO_2 disuelto), de iones hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} e iones dihidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$ (provenientes del escurrimiento de los fertilizantes), y de ácidos carboxílicos surgidos de la degradación de los tejidos vegetales. De manera similar, la mayoría de las bases que existen en la naturaleza son débiles. Surgen frecuentemente a partir de la descomposición en ausencia de aire de compuestos que contienen nitrógeno. Por ejemplo, el olor del pescado muerto es debido a las aminas, que son bases débiles.

El jugo de limón, que contiene ácido cítrico, se agrega frecuentemente a las preparaciones con pescado para facilitar la eliminación del olor de algunas de estas aminas.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

La multiplicación de las dos constantes de equilibrio da como resultado

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][\cancel{NH_3}]}{[\cancel{NH_4^+}]} \times \frac{[\cancel{NH_4^+}][OH^-]}{[\cancel{NH_3}]} = [H_3O^+][OH^-]$$

A la derecha se reconoce el término K_w; por lo tanto se puede escribir

$$K_a \times K_b = K_w \qquad \textbf{(11a)*}$$

En esta expresión, K_a es la constante de acidez de un ácido débil y K_b es la constante de basicidad de la base conjugada de dicho ácido, un par ácido-base conjugado (como $CH_3COOH/ CH_3CO_2^-$ o NH_4^+/NH_3). Se puede expresar la ecuación (**11a**) de otra manera, mediante la aplicación de logaritmos a ambos lados de la ecuación:

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

La multiplicación de toda la expresión por –1 transforma esta expresión en

$$pK_a + pK_b = pK_w \qquad \textbf{(11b)*}$$

AUTOEVALUACIÓN 10.6A Escriba la fórmula química del ácido conjugado de la base piridina, C_5H_5N, y calcule su pK_a.

[***Respuesta:*** $C_5H_5NH^+$, 5,25]

AUTOEVALUACIÓN 10.6B Escriba la fórmula química de la base conjugada del ácido HIO_3 y calcule su pK_b.

La ecuación (**11**) –en cualquiera de sus dos formas– confirma la relación de balancín que existe entre las fuerzas de los ácidos y las de sus bases conjugadas. Si un ácido posee una K_a grande, su base conjugada debe tener una K_b pequeña. De manera similar, si una base posee una K_b grande, su ácido conjugado debe tener una K_a pequeña. Esta relación recíproca se resume en la figura 10.15 y en el cuadro 10.3. Por ejemplo, puesto que el pK_b del amoníaco en agua es 4,75, el pK_a del NH_4^+ es

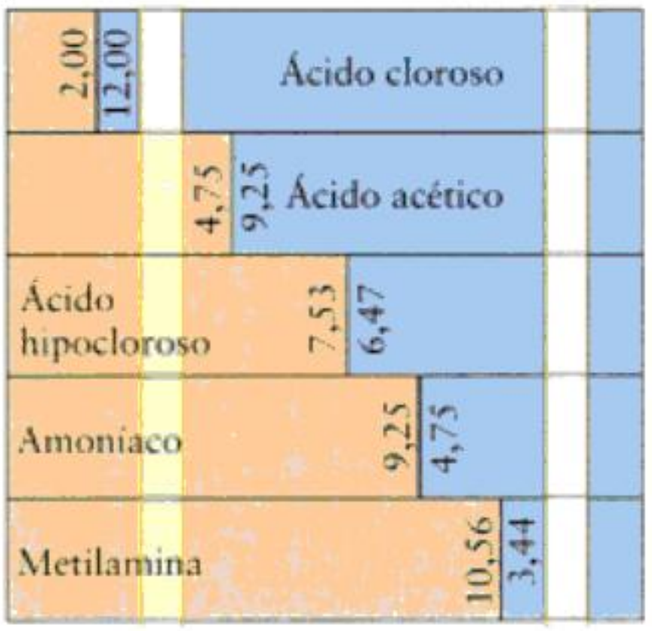


FIGURA 10.15 La suma del pK_a de un ácido (rosa) y del pK_b de su base conjugada (azul) es constante e igual a pK_w, cuyo valor es 14,00 a 25 °C.

CUADRO 10.3 Pares ácido-base conjugados ordenados según su fuerza

Nombre del ácido	Fórmula química del ácido	Fórmula química de la base	Nombre de la base
Ácido fuerte			**Base muy débil**
ácido yodhídrico	HI	I^-	ión yoduro
ácido perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	ión perclorato
ácido bromhídrico	HBr	Br^-	ión bromuro
ácido clorhídrico	HCl	Cl^-	ión cloruro
ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	ión hidrogenosulfato
ácido clórico	$HClO_3$	ClO_3^-	ión clorato
ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	ión nitrato
ión hidronio	H_3O^+	H_2O	*agua*
ión hidrogenosulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	ión sulfato
ácido fluorhídrico	HF	F^-	ión fluoruro
ácido nitroso	HNO_2	NO_2^-	ión nitrito
ácido acético	CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	ión acetato
ácido carbónico	H_2CO_3	HCO_3^-	ión hidrogenocarbonato
ácido sulfhídrico	H_2S	HS^-	ión hidrogenosulfuro
ión amonio	NH_4^+	NH_3	amoníaco
ácido cianhídrico	HCN	CN^-	ión cianuro
ión hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	ión carbonato
ión metilamonio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	metilamina
agua	H_2O	OH^-	*ión hidróxido*
amoníaco	NH_3	NH_2^-	ión amida
hidrógeno	H_2	H^-	ión hidruro
metano	CH_4	CH_3^-	ión metilo
ión hidróxido	OH^-	O^{2-}	ión óxido
Ácido muy débil			**Base fuerte**

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

pH DE LAS SOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

El resto de este capítulo es una variación de un tema presentado en el capítulo 9: la utilización de las constantes de equilibrio para el cálculo de la composición de las soluciones de ácidos, bases y sales en equilibrio. Se verá cómo predecir el pH de las soluciones de ácidos y bases débiles y cómo calcular el grado de desprotonación de un ácido débil y el grado de protonación de una base débil. Se estudiará también cómo calcular el pH de una solución de una sal en la cual su catión o su anión puede ser un ácido o una base débil.

10.11 Soluciones de ácidos débiles

La primera tarea es calcular el pH de una solución de un ácido débil, tal como el ácido acético en agua. La **concentración inicial** del ácido es su concentración tal como se lo prepara, como si ninguna molécula del ácido hubiera donado protones. Para un ácido fuerte, la concentración de H_3O^+ en solución es la misma que la concentración inicial del ácido fuerte, puesto que todas las moléculas del ácido se encuentran desprotonadas. Sin embargo, para hallar la molaridad de H_3O^+ en una solución de un ácido débil, se debe tener en cuenta el equilibrio entre el ácido HA y su base conjugada A^- (ecuación [8]). Se puede esperar que el pH se ubique entre 7, un valor que indica que no existe desprotonación, y el valor que se calcularía para un ácido fuerte, el cual sufre desprotonación completa. La técnica, que se basa en el empleo de un cuadro de equilibrio semejante al presentado en el capítulo 9, se expone en la herramienta 10.1.

El cálculo que se resume en la herramienta 10.1 también permite predecir la **desprotonación porcentual**, el porcentaje de moléculas de HA que se encuentran desprotonadas en la solución. Para calcular la desprotonación porcentual se utiliza la igualdad $[H_3O^+] = [A^-]$, que se deduce de la relación estequiométrica 1 mol $A^- \approx 1$ mol H_3O^+ para la reacción de desprotonación de la ecuación (8):

$$\text{Desprotonación porcentual} = \frac{\text{molaridad de } A^-}{\text{molaridad inicial de HA}} \times 100\% = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (12)^*$$

Un pequeño porcentaje de moléculas desprotonadas indica que el soluto consiste sobre todo del ácido HA. Entonces, las concentraciones de los iones H_3O^+ y de los iones de la base conjugada deben ser muy bajas.

La autoprotólisis del agua contribuye de manera significativa al pH cuando el ácido es tan diluido o tan débil que el cálculo predice una molaridad de H_3O^+ cercana a 10^{-7} mol·L^{-1}. En tales casos, se deben emplear los procedimientos descritos en las secciones 10.18 y 10.19. Puede ignorarse la contribución de la autoprotólisis del agua en una solución ácida solo cuando la molaridad de H_3O^+ calculada es sustancialmente (alrededor de 10 veces) mayor que 10^{-7} mol·L^{-1}, lo que corresponde a un pH de 6 o menos.

HERRAMIENTA 10.1 CÓMO CALCULAR EL pH DE UNA SOLUCIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL

Fundamentos

Puesto que un equilibrio de transferencia de protón se establece tan pronto como un ácido débil se disuelve en agua, las concentraciones del ácido, del ión hidronio y de la base conjugada del ácido deben satisfacer siempre la constante de acidez del ácido. Se puede calcular cualquiera de dichas cantidades mediante la construcción de un cuadro de equilibrio semejante al de la herramienta 9.1.

Procedimiento

Paso 1 Escriba la ecuación química y la K_a para el equilibrio de transferencia de protón. Construya un cuadro con las columnas identificadas por el ácido HA, H_3O^+ y la base conjugada del ácido, A^-. En la primera fila debajo de los títulos, indique las molaridades iniciales de cada especie.
Para este paso, asuma que ninguna de las moléculas del ácido ha sido desprotonada.

Paso 2 En la segunda fila, escriba los cambios en las molaridades que son necesarios para que la reacción alcance el equilibrio.

Se desconoce el número de moléculas de ácido que pierden sus protones y, por lo tanto, se asume que la molaridad del ácido decrece en x mol·L^{-1} como resultado de la desprotonación. La estequiometría de la reacción aporta los otros cambios en términos de x.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

SOLUCIÓN La molaridad inicial de $CH_3CO_2^-$ es $2 \times 0{,}15\ mol \cdot L^{-1} = 0{,}30\ mol \cdot L^{-1}$, puesto que cada fórmula unitaria de la sal aporta dos iones $CH_3CO_2^-$. El cuadro 10.1 indica que la K_a del CH_3COOH es $1{,}8 \times 10^{-5}$.

	Especies		
	$CH_3CO_2^-$	CH_3COOH	OH^-
Paso 1 Molaridad inicial	0,30	0	0
Paso 2 Cambio en la molaridad	$-x$	$+x$	$+x$
Paso 3 Molaridad en el equilibrio	$0{,}30 - x$	x	x

Paso 4 Halle la K_b del ión $CH_3CO_2^-$ a partir de $K_b = K_w/K_a$. $K_b = \dfrac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$

Sustituya las molaridades en el equilibrio dentro de la expresión para K_b. $5{,}6 \times 10^{-10} = \dfrac{x \times x}{0{,}30 - x}$

Asuma que x es menor que el 5% de 0,30 (es decir, $x < 0{,}015$). $5{,}6 \times 10^{-10} \approx \dfrac{x^2}{0{,}30}$

Resuelva x. $x = \sqrt{0{,}30 \times (5{,}6 \times 10^{-10})} = 1{,}3 \times 10^{-5}$

Verifique la suposición de que $x < 0{,}015$. $1{,}3 \times 10^{-5} < 0{,}015$ $1{,}3 \times 10^{-5} < 0{,}015$

Halle el pOH a partir de $pOH = -\log [OH^-]$ con $[OH^-] = x$. $pOH \approx -\log (1{,}3 \times 10^{-5}) = 4{,}89$

Calcule el pH a partir de $pH = pK_w - pOH$. $pH \approx 14{,}00 - 4{,}89 = 9{,}11$ $pH \approx 14{,}00 - 4{,}89 = 9{,}11$

La molaridad de OH^- surgida a partir del equilibrio de transferencia de protón ($1{,}3 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$) es mucho mayor que la generada a partir de la autoprotólisis del agua ($1{,}0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$) y, por lo tanto, es válido ignorar la autoprotólisis.

AUTOEVALUACIÓN 10.14A Estime el pH del benzoato de potasio, $KC_6H_5CO_2(aq)$, 0,10 M. (El ácido conjugado del ión benzoato es el ácido benzoico, C_6H_5COOH, $K_a = 6{,}5 \times 10^{-5}$.)

[***Respuesta:*** 8,59]

AUTOEVALUACIÓN 10.14B Estime el pH del KF(aq) 0,020 M; recurra al cuadro 10.1 para obtener los datos necesarios.

Las sales que contienen ácidos conjugados de bases débiles producen soluciones acuosas ácidas; de la misma forma lo hacen las sales que contienen cationes metálicos pequeños altamente cargados. Las sales que contienen bases conjugadas de ácidos débiles producen soluciones acuosas básicas.

ÁCIDOS Y BASES POLIPRÓTICOS

Un **ácido poliprótico** es un compuesto que puede donar más de un protón. Muchos de los ácidos comunes son polipróticos, incluyendo el ácido sulfúrico, H_2SO_4, y el ácido carbónico, H_2CO_3, que pueden donar dos protones cada uno, y el ácido fosfórico, H_3PO_4, que puede donar tres protones. Los ácidos polipróticos desempeñan un papel crítico en los sistemas biológicos, puesto que muchas enzimas pueden ser consideradas como ácidos polipróticos que llevan a cabo sus funciones vitales mediante la donación de un protón después de otro. Una **base poliprótica** es una especie que puede aceptar más de un protón. Los ejemplos incluyen a los aniones CO_3^{2-} y SO_3^{2-}, los cuales pueden aceptar dos protones, y el anión PO_4^{3-}, que puede aceptar tres protones.

La diferencia principal entre un ácido poliprótico y un ácido monoprótico es que un ácido poliprótico dona protones en una sucesión de etapas de desprotonación. Por ejemplo, el ácido carbónico puede perder un protón para formar el HCO_3^- y luego este ión puede donar el protón remanente para dar origen al CO_3^{2-}. Es necesario estudiar cuándo y cómo se debe tener en cuenta esta sucesión de desprotonaciones cuando se determina el pH de la solución de un ácido poliprótico o de una de sus sales. Adicionalmente, se verá cómo dependen las concentraciones relativas de los iones en solución, tales como PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} y $H_2PO_4^-$, del pH de la solución.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

RECUADRO 10.1 ¿QUÉ RELACIÓN HAY CON... EL MEDIO AMBIENTE?

La lluvia ácida y la reserva de genes

Un ejemplo del impacto de las actividades del ser humano sobre el medio ambiente es el efecto de la lluvia ácida sobre la *biodiversidad*, la diversidad de los seres vivos. En las praderas que se extienden a lo ancho del territorio central de América del Norte y Asia, se desarrollaron plantas nativas que pueden sobrevivir incluso a un suelo deficiente en nitrógeno y a la sequía. Mediante el estudio de estas plantas, los científicos esperan cultivar plantas comestibles que serán fuentes robustas de alimento en tiempos de sequía. Sin embargo, la lluvia ácida coloca a algunas de estas plantas en un camino de extinción.

La lluvia ácida es un fenómeno regional. Las líneas que se muestran más abajo sobre el mapa son *isopletas*, líneas que indican valores constantes del pH de la lluvia. Observe que el pH de la lluvia decrece en favor del viento (generalmente, hacia el este) en las áreas altamente pobladas. El pH bajo observado en las áreas altamente industrializadas y pobladas es causado por los óxidos ácidos dióxido de azufre, SO_2, y los óxidos del nitrógeno, NO y NO_2.

La lluvia que no fue afectada por la actividad humana contiene principalmente ácidos débiles y tiene un pH de 5,7. El ácido primario presente es el ácido carbónico, H_2CO_3, un ácido débil que resulta de la disolución del dióxido de carbono atmosférico en agua. Los principales contaminantes de la lluvia ácida son ácidos fuertes que surgen de las actividades humanas. El nitrógeno y el oxígeno atmosféricos pueden reaccionar para formar NO, pero la reacción endotérmica solo es espontánea a las altas temperaturas de los motores internos de combustión de los automóviles y de las centrales eléctricas:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

El óxido nítrico, NO, no es muy soluble en agua, pero puede oxidarse en el aire para formar el dióxido de nitrógeno:

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

El NO_2 reacciona con el agua originando ácido nítrico y óxido nítrico:

$$3\ NO_2(g) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_3O^+(aq) + 2\ NO_3^-(aq) + NO(g)$$

Las isopletas de pH identifican las regiones en las cuales la precipitación tiene el pH indicado por los números. La precipitación se vuelve gradualmente más ácida de oeste a este, especialmente en las áreas industrializadas de la región nordeste. La lluvia ácida puede ser resultado de la liberación de los óxidos de nitrógeno y azufre en la atmósfera.

La hierba *Eastern gamagrass* es una variedad de una planta de pradera que produce semillas ricas en proteínas. Es sujeto de investigación en la agricultura sustentable, puesto que produce abundancia de semillas y, sin embargo, es una planta perenne, resistente a la sequía.

Los convertidores catalíticos utilizados actualmente en los automóviles pueden reducir el NO a N_2 inocuo. Son obligatorios en los Estados Unidos para todos los automóviles y camiones nuevos (véase sección 13.14).

El dióxido de azufre se produce como subproducto de la combustión de los combustibles fósiles. Puede combinarse directamente con el agua para formar ácido sulfuroso, un ácido débil:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$

Alternativamente, en presencia de materia particulada y de aerosoles, el dióxido de azufre puede reaccionar con el oxígeno atmosférico para formar trióxido de azufre, que produce ácido sulfúrico en agua:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$$
$$SO_3(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

La lluvia ácida afecta las plantas mediante la modificación de las condiciones del suelo. Por ejemplo, el ácido nítrico deposita nitratos, que fertilizan el terreno. Los nitratos permiten que las malezas de rápido crecimiento como el agropiro invasor reemplacen las valiosas especies de la pradera. Si estas especies se extinguieran, su material genético dejaría de estar disponible para la investigación agrícola.

La investigación respecto de la contaminación del aire es compleja. Los bosques y las praderas abarcan grandes superficies y la interrelación entre los contaminantes regionales del aire es tan sutil que puede llevar años clasificar todas las variantes de estrés ambiental. Sin embargo, la implementación de controles adecuados está empezando a reducir la acidez de la lluvia en América del Norte y Europa. Tales controles permitirán mantener la calidad de vida sin perder el precioso patrimonio de plantas nativas. También se puede colaborar empleando menos los automóviles y más las bicicletas o viajando en transporte público cuando es posible.

Ejercicios relacionados: 10.92, 10.101, 10.102 y 10.119.

Para más información: J. P. Grime, "Biodiversity and ecosystem function: The debate deepens", *Science*, vol. 277, 1997, pp. 1260–1261. S. Perkins, "More acid rain in East Asia's future", *Science News*, vol. 159, 2001, p. 381. J. Raloff, "Pollution helps weeds take over prairies", *Science News*, vol. 150, 1996, p. 356. Environment Canada, "Acid rain", http://www.ec.gc.ca/acidrain/.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 10.17A ¿Cuál es el pH del HNO_3(aq) $1,0 \times 10^{-7}$ M?

[*Respuesta:* 6,79]

AUTOEVALUACIÓN 10.17B ¿Cuál es el pH del NaOH(aq) $2,0 \times 10^{-7}$ M?

En soluciones muy diluidas de ácidos y bases fuertes, el pH se ve significativamente afectado por la autoprotólisis del agua. El pH se determina mediante la resolución de tres ecuaciones simultáneas: la ecuación de balance de carga, la ecuación de balance de masa y la expresión para K_a.

10.19 Soluciones muy diluidas de ácidos débiles

La autoprotólisis también contribuye al pH de soluciones muy diluidas de ácidos débiles. De hecho, algunos ácidos, como el ácido hipoyodoso, HIO, son tan débiles y sufren una desprotonación tan pequeña que la autoprotólisis del agua casi siempre contribuye al pH de manera significativa. Para hallar el pH de estas soluciones, se debe tener en cuenta la autoprotólisis del agua.

¿CÓMO SE HACE?

El cálculo del pH para soluciones muy diluidas de un ácido débil HA es similar al cálculo para ácidos fuertes expuesto en la sección 10.18. Se basa en el hecho de que, además del agua, existen cuatro especies en solución, a saber: HA, A^-, H_3O^+ y OH^-. Puesto que existen cuatro incógnitas, se necesitan cuatro ecuaciones para hallar sus concentraciones. Dos relaciones que pueden utilizarse son la constante de autoprotólisis del agua y la constante de acidez del ácido HA:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

El balance de carga proporciona la tercera ecuación:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

El balance de masa aporta la cuarta ecuación: la concentración total de grupos A (por ejemplo, de átomos de F si el ácido agregado es HF) debe ser igual a la concentración inicial del ácido:

$$[HA]_{inicial} = [HA] + [A^-]$$

Para hallar una expresión para la concentración de iones hidronio en términos de la concentración inicial del ácido, se emplea la relación de balance de carga para expresar la concentración de A^- en términos de $[H_3O^+]$:

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Luego se expresa $[OH^-]$ en términos de la concentración del ión hidronio mediante el empleo de la expresión de autoprotólisis:

$$[A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Cuando se sustituye esta expresión dentro de la ecuación de balance de masa, se obtiene

$$[HA] = [HA]_{inicial} - [A^-] = [HA]_{inicial} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)$$

$$= [HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Ahora se sustituyen las expresiones para [HA] y $[A^-]$ dentro de K_a para obtener:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}} \qquad (18)$$

No se sienta alarmado por la complejidad de esta expresión. Deberíamos estar sorprendidos si alguna vez se esperara que usted la memorizara. Ciertamente, no podríamos escribirla de memoria.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

10.98 (a) Calcule el pH del fenol(aq) $2,50 \times 10^{-4}$ M y $2,50 \times 10^{-6}$ M, ignorando el efecto de la autoprotólisis del agua. (b) Repita los cálculos teniendo en cuenta la autoprotólisis del agua.

10.99 (a) Calcule el pH del HCN(aq) $8,50 \times 10^{-5}$ M y $7,37 \times 10^{-6}$ M, ignorando el efecto de la autoprotólisis del agua. (b) Repita los cálculos teniendo en cuenta la autoprotólisis del agua.

10.100 (a) Calcule el pH del HClO(aq) $1,89 \times 10^{-5}$ M y $9,64 \times 10^{-7}$ M, ignorando el efecto de la autoprotólisis del agua. (b) Repita los cálculos teniendo en cuenta la autoprotólisis del agua.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

10.101 Suponga que 1,00 tonelada (1 t = 10^3 kg) de carbón que contiene 2,5% de azufre por masa se quema en una planta industrial que emplea carbón como combustible. a) ¿Qué masa de SO_2 se produce? (b) ¿Cuál es el pH del agua de lluvia cuando el SO_2 se disuelve en un volumen de agua equivalente a 2,0 cm de precipitaciones sobre una superficie de 2,6 km^2? (El pK_{a1} del ácido sulfuroso es 1,81. Considere que el agua es inicialmente pura y que posee un pH de 7.) (c) Si el SO_2 se oxida primero a SO_3 antes de las precipitaciones, ¿cuál sería el pH de la misma agua de lluvia? (Véase recuadro 10.1.)

10.102 Un proceso empleado para eliminar el SO_2 de las emisiones de las plantas industriales que emplean carbón como combustible consiste en pasar los gases acumulados junto con aire a través de una lechada de carbonato de calcio húmedo, donde ocurre la siguiente reacción: $CaCO_3(s) + SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g)$. ¿Qué masa de cal ($CaCO_3$) se necesita para eliminar 50,0 kg de dióxido de azufre de los gases acumulados si el proceso de eliminación tiene una eficiencia del 90%? (Véase recuadro 10.1.)

10.103 (a) El valor de K_w a 40 °C es $3,8 \times 10^{-14}$. ¿Cuál es el pH del agua pura a 40 °C? (b) Emplee los datos de (a) y del ejercicio 10.15 y los valores para la autoprotólisis del agua a 25 °C para determinar gráficamente la entalpía y la entropía de la autoprotólisis del agua. (c) Enuncie una ecuación que describa el pH del agua pura en función de la temperatura.

10.104 El acetato de amonio se prepara por medio de la reacción de cantidades iguales de hidróxido de amonio y de ácido acético. Determine la concentración de todas las especies del soluto presentes en el $NH_4CH_3CO_2(aq)$ 0,100 M.

10.105 Un análisis de combustión de 1,200 g de una sal de sodio anhidra resultó en 0,942 g de CO_2, 0,0964 g de H_2O y 0,246 g de Na. La masa molar de la sal es 112,02 $g \cdot mol^{-1}$. (a) ¿Cuál es la fórmula química de la sal? (b) La sal contiene grupos carboxilato (—CO_2^-) y los átomos de carbono están enlazados. Dibuje la estructura de Lewis del anión. (c) A continuación se disolvieron 1,50 g de esta sal de sodio en agua y se diluyeron a un volumen final de 50,0 mL. Identifique la sustancia disuelta: ¿es un ácido, una base o un compuesto anfiprótico? Calcule el pH de la solución.

10.106 Sobre la base de la información del cuadro 10.3, decida si el ácido carbónico es un ácido fuerte o débil en el solvente amoníaco líquido. Explique su respuesta.

10.107 Empleando los datos termodinámicos disponibles en el apéndice 2A, calcule la constante de acidez del HF(aq).

10.108 Calcule el pH de (a) $NaH_2AsO_4(aq)$ 0,095 M y (b) $Na_2HAsO_4(aq)$ 0,148 M. Para el H_3AsO_4, $pK_{a1} = 2,25$, $pK_{a2} = 6,77$ y $pK_{a3} = 11,60$.

10.109 La constante de autoprotólisis, K_{D_2O}, para el agua pesada a 25 °C es $1,35 \times 10^{-15}$. (a) Escriba la ecuación química para la autoprotólisis de D_2O. (b) Evalúe el pK_{D_2O} para D_2O a 25 °C. (c) Calcule las molaridades de D_3O^+ y de OD^- en el agua pesada pura a 25 °C. (d) Evalúe el pD y el pOD del agua pesada a 25 °C. (e) Halle la relación entre pD, pOD y pK_{D_2O}.

10.110 A pesar de que muchas reacciones químicas ocurren en agua, frecuentemente es necesario utilizar otros solventes; el amoníaco líquido (punto de ebullición –33 °C) ha sido empleado extensamente. Muchas de las reacciones que tienen lugar en agua presentan reacciones análogas en amoníaco líquido. (a) Escriba la ecuación química para la autoprotólisis del NH_3. (b) ¿Cuáles son las fórmulas de las especies de ácido y base que resultan de la autoprotólisis del amoníaco líquido? (c) La constante de autoprotólisis del amoníaco líquido, K_{am}, tiene el valor de 1×10^{-33} a –35 °C. ¿Cuál es el valor del pK_{am} a dicha temperatura? (d) ¿Cuál es la molaridad de los iones NH_4^+ en el amoníaco líquido? (e) Evalúe el pNH_4 y el pNH_2, que son los análogos del pH y del pOH, en amoníaco líquido a –35 °C. (f) Determine la relación entre pNH_4, pNH_2 y pK_{am}.

10.111 Utilice el cuadro 10.9 para determinar la desprotonación porcentual del ácido láctico 1,00 M. ¿A qué temperatura se congelará la solución? (Asuma que la densidad de la solución es 1,00 $g \cdot cm^{-3}$.)

10.112 La presión osmótica del H_2SO_4 0,10 M, ¿es igual, menor o mayor que la del HCl(aq) 0,10 M? Calcule la presión osmótica de cada solución para sustentar su conclusión.

10.113 Estime la entalpía de desprotonación del ácido fórmico a 25 °C, dado que $K_a = 1,765 \times 10^{-4}$ a 20 °C y $1,768 \times 10^{-4}$ a 30 °C.

10.114 Convierta la ecuación de Van 't Hoff (véase sección 9.11) para la dependencia de la temperatura de una constante de equilibrio en una expresión para la dependencia de la temperatura del pK_w. Estime el valor de pK_w en el punto de ebullición normal del agua a partir de la entalpía estándar de la reacción de autoprotólisis del agua, que es +57 $kJ \cdot mol^{-1}$ para la reacción $2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$. ¿Cuál es el pH del agua a dicha temperatura?

10.115 El agua pesada es óxido de deuterio, D_2O. La energía libre estándar de la reacción para la autoprotólisis del óxido de deuterio puro es +84,8 $kJ \cdot mol^{-1}$ a 298 K. (a) Si se define el pD de forma análoga que el pH, ¿cuál es el pD del D_2O puro a 298 K? (b) ¿El pD aumenta o disminuye a medida que se eleva la temperatura?

10.116 En las proteínas se encuentran comúnmente veinte aminoácidos. (a) Dibuje las estructuras químicas de alanina, glicina, fenilalanina y cisteína (véase el cuadro 19.4). (b) Utilice la literatura para hallar los valores de pK_a asociados con la función de ácido carboxílico y el pK_b de la función amina de la alanina. (c) Determine la constante de equilibrio para la reacción de la función de ácido carboxílico de la alanina con su función amina para dar origen a R—CO_2^- y R—NH_3^+.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

SOLUCIÓN El equilibrio de transferencia de protón es

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Utilizamos la información del ejemplo 11.1, incluyendo $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

Paso 1 Encuentre la cantidad inicial de CH_3COOH en la solución a partir de $n_J = V[J]$.

$$n_{CH_3COOH} = (0{,}500\ L) \times (0{,}080\ mol \cdot L^{-1}) = 0{,}040\ mol$$

El NaOH añadido reacciona con CH_3COOH.

$$CH_3COOH\ (aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l)$$

Encuentre la cantidad de CH_3COOH que reacciona, n', a partir de 1 mol de $CH_3COOH \simeq 1$ mol OH^-.

$$n'_{CH_3COOH} = 0{,}030\ mol\ de\ OH^- \times \frac{1\ mol\ de\ CH_3COOH}{1\ mol\ de\ OH^-} = 0{,}030\ mol\ de\ CH_3COOH$$

La cantidad restante de $CH_3COOH = n - n'$

$$0{,}040 - 0{,}030\ mol = 0{,}010\ mol$$

Encuentre la nueva concentración de CH_3COOH a partir de $[CH_3COOH] = \frac{n_{CH_3COOH}}{V}$.

$$[CH_3COOH] = \frac{0{,}010\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}020\ mol \cdot L^{-1}$$

Paso 2 Encuentre la cantidad inicial de $CH_3CO_2^-$ en la solución a partir de $n_J = V[J]$.

$$n_{CH_3CO_2^-} = (0{,}500\ L) \times (0{,}040\ mol \cdot L^{-1}) = 0{,}020\ mol$$

Añada los 0,030 mol de $CH_3CO_2^-$ formados cuando los 0,030 mol de OH^- reaccionan con 0,030 mol de CH_3COOH.

$$(0{,}020 + 0{,}030)\ mol = 0{,}050\ mol$$

Encuentre la nueva concentración de $CH_3CO_2^-$ a partir de $[J] = n_J/V$.

$$[CH_3CO_2^-] = \frac{0{,}050\ mol}{0{,}500\ L} = 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$$

Encuentre $[H_3O^+]$, a partir de $[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$.

$$[H_3O^+] = (1.8 \times 10^{-5}) \times \frac{0{,}020}{0{,}10} = 3{,}6 \times 10^{-6}$$

Al aplicar el logaritmo negativo común, encontramos que pH = 5,44. Es decir, el pH de la solución cambia de 4,4 a 5,4 en valores aproximados. Si la solución originalmente hubiera contenido solo HCl a un pH de 4,4, la adición del NaOH habría elevado el pH a 12,8. El pequeño cambio para la solución mixta es el resultado de su acción amortiguadora.

AUTOEVALUACIÓN 11.2A Suponga que se disuelven 0,0200 moles de NaOH(s) en 300, mL de la solución amortiguadora del ejemplo 11.1. Calcule el pH de la solución resultante y el cambio en el pH.

[*Respuesta:* 5,65, un incremento de 1,21]

AUTOEVALUACIÓN 11.2B Suponga que 0,0100 moles de HCl(g) se disuelven en 500, mL de la solución amortiguadora del ejemplo 11.1. Calcule el pH de la solución resultante y el cambio en el pH.

A menudo, las soluciones amortiguadoras se preparan con concentraciones molares iguales del ácido y de la base conjugados. En estas soluciones "equimolares",

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+] \text{ cuando } [HA] = [A^-] \qquad \textbf{(A)}$$

De $[H_3O^+] = K_a$ se sigue que, cuando $[HA] = [A^-]$,

$$pH = pK_a \qquad \textbf{(1)}^*$$

Este resultado tan simple hace fácil la elección inicial de una solución amortiguadora: simplemente se elige un ácido que tenga un pK_a cercano al pH que se requiere y se prepara una solución equimolar con su base conjugada. El mismo procedimiento utilizado para las soluciones amortiguadoras ácidas puede usarse para las soluciones amortiguadoras bá-

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

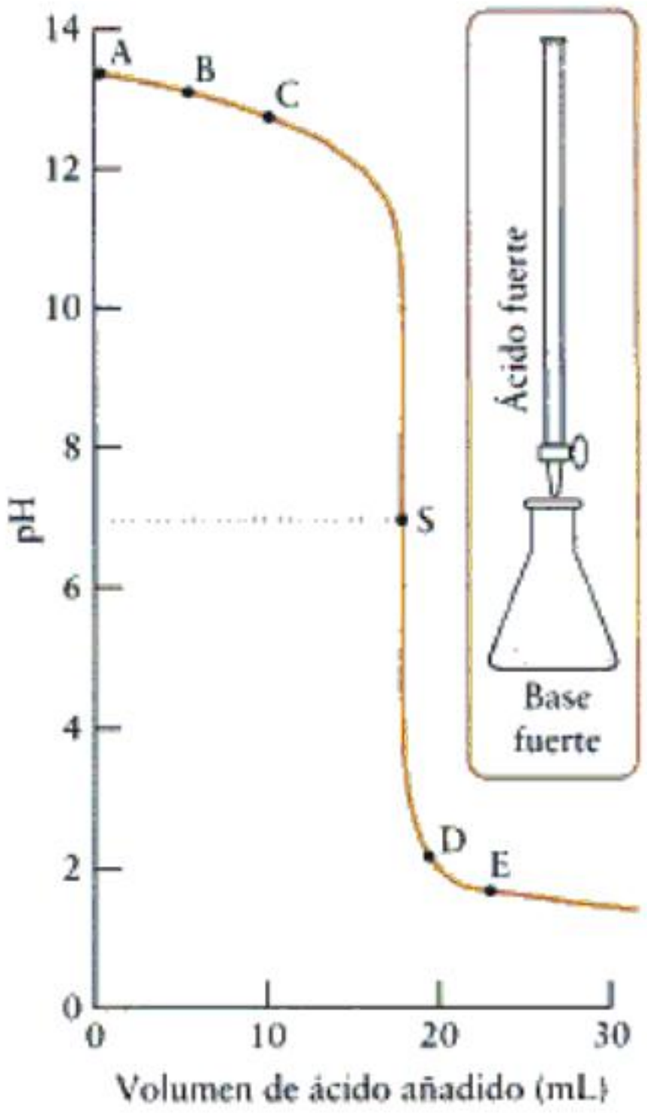


FIGURA 11.4 Variación del pH durante la titulación de una base fuerte, 25,00 mL de NaOH(aq) 0,250 M, con un ácido fuerte, HCl (aq) 0,340 M. El punto estequiométrico (S) tiene lugar a pH = 7. Los otros puntos sobre la curva de pH se explican en el ejemplo 11.4 del texto.

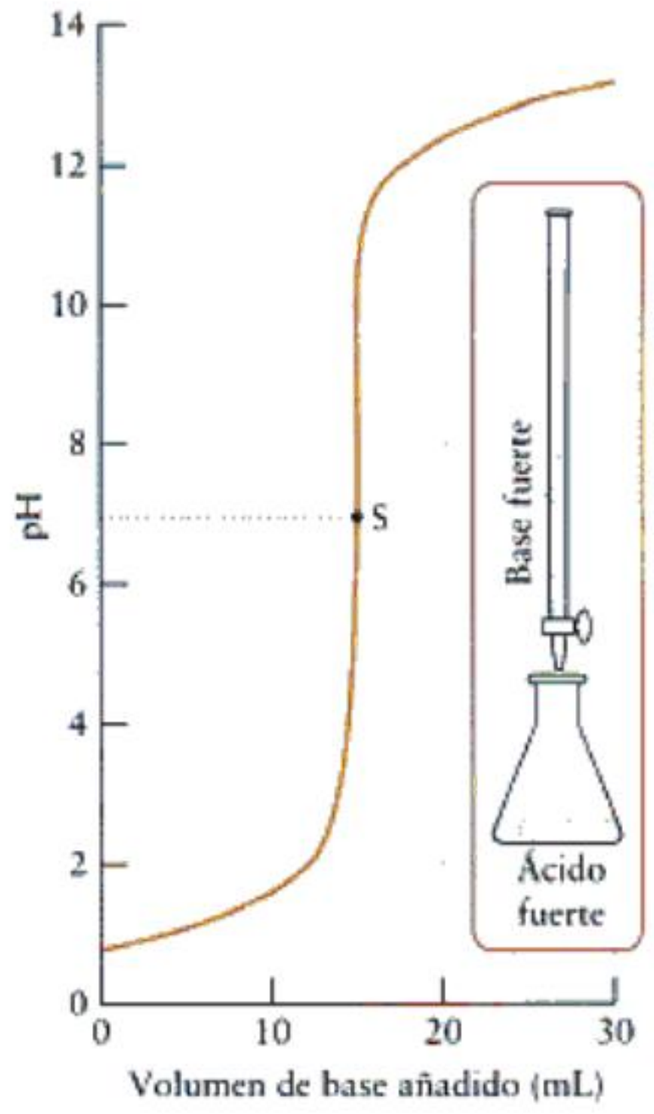


FIGURA 11.5 Variación del pH durante la titulación típica de un ácido fuerte (el analito) con una base fuerte (el titulante). El punto estequiométrico (S) tiene lugar a pH = 7.

figura 11.4 es típica de titulaciones en las cuales se agrega un ácido fuerte a una base fuerte. Inicialmente, el pH cae lentamente. Luego, en el punto estequiométrico, se produce un descenso abrupto del pH, cuando pasa por el valor 7. En este punto, un indicador cambia de color o un titulador automático responde electrónicamente al cambio súbito de pH. Las titulaciones suelen finalizar en este punto. Sin embargo, si se continúa la titulación, se encontrará que la caída del pH se hace lenta hacia el valor del ácido a medida que la dilución debida a la solución analito original se vuelve menos y menos importante.

La figura 11.5 muestra la curva de pH para una titulación en la cual el analito es un ácido fuerte y el titulante es una base fuerte. Esta curva es la imagen especular de la curva para la titulación de una base fuerte con un ácido fuerte.

HERRAMIENTA 11.1 CÓMO CALCULAR EL pH DURANTE UNA TITULACIÓN DE ÁCIDO FUERTE CON BASE FUERTE

Fundamentos

El pH durante la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte está gobernado por las principales especies en solución. Debido a que la base conjugada del ácido fuerte tiene poco efecto sobre el pH, el pH está determinado por el que esté en exceso, el ácido fuerte o la base fuerte.

Procedimiento

Primero, utilice la estequiometría de reacción para encontrar la cantidad de exceso de ácido o base.

Paso 1 Calcule la cantidad de iones H_3O^+ (si el analito es un ácido fuerte) o de iones OH^- (si el analito es una base fuerte) en la solución analito original a partir del producto de la molaridad del analito y su volumen (utilice $n_J = V[J]$, donde J es H_3O^+ o OH^-).

Paso 2 Calcule la cantidad de iones OH^- (si el titulante es una base fuerte) o de iones H_3O^+ (si el titulante es un ácido fuerte) en el volumen de titulante añadido a partir del producto de la molaridad del titulante y su volumen (utilice $n_J = V[J]$, donde J es OH^- o H_3O^+).

Paso 3 Escriba la ecuación química para la reacción de neutralización y utilice la estequiometría de reacción para encontrar la cantidad de iones H_3O^+ (o iones OH^- si el analito es una base fuerte) que permanecen en la solución analito luego de que reacciona todo el titulante añadido. Cada mol de iones H_3O^+ reacciona con 1 mol de iones OH^-; por lo tanto, sustraiga el número de moles de iones H_3O^+ o OH^- que han reaccionado del número inicial de moles.

Luego, determine la concentración

Paso 4 Utilice la cantidad restante de H_3O^+ (u OH^-) y el volumen *total* de las soluciones combinadas, $V = V_{analito} + V_{titulante}$ para encontrar la molaridad de los iones H_3O^+ (u OH^-) en la solución a partir de $[J] = n_J/V$.

Finalmente, calcule el pH

Paso 5 Si el ácido está en exceso, tome el logaritmo negativo de la molaridad de H_3O^+ para encontrar el pH. Si la base está en exceso, encuentre el pOH, y luego convierta el pOH en pH utilizando la relación $pH + pOH = pK_w$.

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo 11.4.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

técnica descripta en la herramienta 11.2 y los ejemplos 11.1 y 11.6 para justificar la forma de la curva.

Bastante más allá del punto estequiométrico en la titulación de un ácido débil con una base fuerte, el pH depende solo de la concentración de base fuerte en exceso. Por ejemplo, supóngase que se continuó añadiendo varios litros de una base fuerte desde una bureta gigante. La presencia de sal producida por la reacción de neutralización sería despreciable en relación con la concentración de la base en exceso. El pH sería el del titulante casi puro (la solución base original).

HERRAMIENTA 11.2 CÓMO CALCULAR EL pH DURANTE UNA TITULACIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL O UNA BASE DÉBIL

Fundamentos

El pH está gobernado por las principales especies de soluto presentes en la solución. A medida que se añade una base fuerte a la solución de un ácido débil, se forma una sal de la base conjugada de un ácido débil. Esta sal afecta el pH y necesita ser tomada en cuenta, al igual que en una solución amortiguadora. El cuadro 11.2 bosqueja las regiones encontradas durante una titulación y el principal equilibrio a tener en cuenta en cada región.

Procedimiento

Este procedimiento es como el de la herramienta 11.1, excepto que se necesita un paso adicional para calcular el pH a partir del equilibrio de transferencia de protones.

Utilice la estequiometría de reacción para encontrar la cantidad de ácido o base en exceso

Paso 1 Calcule la cantidad de ácido o base débil en la solución analito original (utilice $n_j = V\,[J]$).

Paso 2 Calcule la cantidad de iones OH^- (o de iones H_3O^+ si el titulante es un ácido) en el volumen del titulante añadido (utilice $n_j = V_{titulante}[J]$).

Paso 3 Escriba la ecuación química para la reacción entre el ácido y la base y utilice la estequiometría de reacción para calcular las siguientes cantidades:

- *Ácido débil con una base fuerte*: la cantidad de base conjugada formada en la reacción de neutralización y la cantidad de ácido débil restante.
- *Base débil con un ácido fuerte*: la cantidad de ácido conjugado formado en la reacción de neutralización, y la cantidad de base débil remanente.

Determine la concentración

Paso 4 Encuentre las molaridades del ácido conjugado y la base en solución (utilice $[J] = n_j/V[J]$, donde V es el volumen total de la solución, $V = V_{analito} + V_{titulante}$).

Determine el pH

Paso 5 Utilice un cuadro de equilibrio para encontrar la concentración de H_3O^+ en un ácido débil o la concentración de OH^- en una base débil. Alternativamente, si las concentraciones de ácido conjugado y base calculadas en el paso 4 son grandes en relación con la concentración de iones hidronio, utilícelas en la expresión de K_a o la ecuación Henderson-Hasselbalch para determinar el pH. En cada caso, si el pH es menor que 6 o mayor que 8, asuma que la autoprotólisis del agua no afecta significativamente el pH. Si es necesario, realice la conversión entre K_a y K_b utilizando $K_w = K_a \times K_b$.

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo 11.6.

EJEMPLO 11.6 Ejercicio de muestra: cálculo del pH antes del punto estequiométrico en una titulación de ácido débil con base fuerte

Calcule el pH de la solución resultante de agregar 5,00 mL de NaOH(aq) 0,150 M a 25,00 mL de HCOOH(aq) 0,100 M. Utilice $K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$ para el HCOOH.

SOLUCIÓN Debido a que se están añadiendo iones OH^-, se debe esperar un pH levemente mayor que el del ácido puro. Se procede como en la herramienta 11.2. Utilizando el procedimiento en la herramienta 10.1, sabemos que el pH del analito es inicialmente,

$$\text{A partir de } [H_3O^+] = (K_a[HA])^{1/2} \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log [H_3O^+],$$
$$\text{pH} = -\log (1{,}8 \times 10^{-4} \times 0{,}100)^{1/2} = 2{,}4$$

Esperamos un pH mayor de 2,4 luego de agregar la base.

Paso 1 Se encuentra la cantidad inicial de HCOOH a partir de $n_j = V[J]$.

$$n_{HCOOH} = (25{,}00 \times 10^{-3}\,L) \times (0{,}100\ mol \cdot L^{-1}) = 2{,}50 \times 10^{-3}\ mol$$

Paso 2 Se encuentra la cantidad de OH^- añadida a partir de $n_j = V[J]$.

$$n_{OH^-} = (5{,}00 \times 10^{-3}\,L) \times (0{,}150\ mol \cdot L^{-1}) = 7{,}50 \times 10^{-4}\ mol$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Enlace multimedia **Video:** Figure 11.18 Formation of lead iodide

FIGURA 11.18 Cuando se añaden una pocas gotas de solución de nitrato de plomo(II) a una solución de yoduro de potasio, precipita inmediatamente yoduro de plomo(II) amarillo.

EJEMPLO 11.10 Ejercicio de muestra: Predecir si se formará un precipitado cuando se mezclan dos soluciones

Supóngase que se mezclan volúmenes iguales de soluciones acuosas 0,2 M de $Pb(NO_3)_2$ y KI: ¿precipitará ioduro de plomo(II)?

SOLUCIÓN Se sabe, a partir del cuadro 11.4, que $K_{ps} = 1{,}4 \times 10^{-8}$ para el PbI_2 a 25 °C. Las concentraciones de los iones Pb^{2+} y I^- son altas y se puede sospechar que la precipitación será espontánea. Para verificar esta predicción, notamos que, debido a que se mezclan volúmenes iguales, el volumen nuevo es el doble de cada volumen inicial y por lo tanto las nuevas molaridades son la mitad de sus valores originales: 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ para el $Pb^{2+}(aq)$ y 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ para el $I^-(aq)$. Por consiguiente, haciendo la aproximación de que la sal se disocia completamente,

De $Q_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$, $\qquad Q_{ps} = 0{,}1 \times (0{,}1)^2 = 1 \times 10^{-3}$

Este valor es considerablemente más alto que K_{ps} y por lo tanto se forma un precipitado (fig. 11.18).

AUTOEVALUACIÓN 11.13A ¿Se puede formar un precipitado de cloruro de plata cuando se mezclan 200, mL $AgNO_3(aq)$ $1{,}0 \times 10^{-4}$ M y 900, mL KCl(aq) $1{,}0 \times 10^{-6}$ M?

[***Respuesta***: No ($Q_{ps} = 1{,}5 \times 10^{-11} < K_{ps}$)]

AUTOEVALUACIÓN 11.13B ¿Puede formarse un precipitado de fluoruro de bario cuando se mezclan 100, mL $Ba(NO_3)_2(aq)$ $1{,}0 \times 10^{-3}$ M con 200, mL KF(aq) $1{,}0 \times 10^{-3}$ M? Ignore la posible protonación del F^-.

Una sal precipita si Q_{ps} es mayor que K_{ps}.

11.11 Precipitación selectiva

Algunas veces es posible separar diferentes cationes en una solución mediante la adición de una sal soluble que contiene un anión con el cual forman sales insolubles. Por ejemplo, el agua de mar es una mezcla de diferentes iones. Es posible precipitar ión magnesio a partir de agua de mar mediante la adición de ión hidróxido. Sin embargo, también están presentes otros cationes. Sus concentraciones individuales y las solubilidades relativas de sus hidróxidos determinan cuál precipita primero si se añade una cierta cantidad de hidróxido. La separación óptima de dos componentes se logra cuando Q_{ps} excede K_{ps} de una especie pero es menor que K_{ps} de la segunda especie. El ejemplo 11.11 ilustra una estrategia para predecir el orden de precipitación.

EJEMPLO 11.11 Predicción del orden de precipitación

Una muestra de agua de mar contiene, entre otros solutos, las siguientes concentraciones de cationes solubles: 0,050 $mol \cdot L^{-1}$ de $Mg^{2+}(aq)$ y 0,010 $mol \cdot L^{-1}$ de $Ca^{2+}(aq)$. Utilice la información del cuadro 11.4 para determinar el orden en el cual cada ión precipita como sólido cuando se añade NaOH, y dé la concentración de OH^- cuando comienza la precipitación de cada uno. Asuma que no hay cambio de volumen con la adición de NaOH.

ESTRATEGIA Una sal comienza a precipitar cuando la concentración de sus iones es tal que $Q_{ps} > K_{ps}$. Se calcula el valor de $[OH^-]$ requerido para que precipite cada sal escribiendo la expresión de K_{ps} para cada sal y luego sustituyendo el dato proporcionado.

SOLUCIÓN Se escribe la ecuación química y de K_{ps} para la disolución de $Ca(OH)_2$.

$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$

Véase K_{ps} para el $Ca(OH)_2$ en el cuadro 11.4.

Para el $Ca(OH)_2$, $\qquad K_{ps} = 5{,}5 \times 10^{-6}$

Halle $[OH^-]$ a partir de $K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$, $[OH^-] = \left(\frac{K_{sp}}{[Ca^{2+}]}\right)^{1/2}$

$$[OH^-] = \left(\frac{5{,}5 \times 10^{-6}}{0{,}010}\right)^{1/2} = 0{,}023$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

❑ 8 Identificar las especies primarias en solución y el principal equilibrio de transferencia de protón en cualquier punto de la titulación de un ácido poliprótico (autoevaluación 11.9).

❑ 9 Estimar un producto de solubilidad a partir de la solubilidad molar y viceversa (ejemplos 11.7 y 11.8).

❑ 10 Describir el efecto del ión común y evaluar su magnitud (ejemplo 11.9).

❑ 11 Predecir si una sal precipitará, dadas las concentraciones de sus iones en agua (ejemplo 11.10).

❑ 12 Predecir el orden de precipitación de una serie de sales (ejemplo 11.11).

❑ 13 Calcular la solubilidad molar en presencia de formación de iones complejos (ejemplo 11.12).

❑ 14 Utilizar un esquema de análisis cualitativo simple y justificar los pasos en términos de equilibrio de solubilidad (sección 11.14).

EJERCICIOS

Los valores de K_a y K_b para los ácidos y bases débiles pueden encontrarse en los cuadros 10.1 y 10.2

Soluciones mixtas y soluciones amortiguadoras

11.1 Explique qué sucede con (a) la concentración de iones H_3O^+ en una solución de ácido acético cuando se agrega acetato de sodio sólido; (b) el porcentaje de desprotonación del ácido benzoico en solución cuando se agrega ácido clorhídrico; (c) el pH de la solución cuando se agrega cloruro de amonio sólido al amoníaco acuoso.

11.2 Explique qué le sucede a (a) el pH de una solución de ácido fosfórico luego del agregado de dihidrogenofosfato de sodio sólido; (b) el porcentaje de desprotonación del HCN en una solución de ácido cianhídrico luego del agregado de ácido bromhídrico; (c) la concentración de iones H_3O^+ cuando se agrega cloruro de piridinio a una solución acuosa de la base piridina.

11.3 Se encontró que una solución de igual concentración de ácido láctico y lactato de sodio tenía pH = 3,08. (a) ¿Cuáles son los valores de pK_a y K_a del ácido láctico? (b) ¿Cuál sería el pH si el ácido tuviera el doble de la concentración de la sal?

11.4 Cuál es la concentración de los iones hidronio en (a) una solución que es HCN(aq) 0,075 M y NaCN(aq) 0,045 M; (b) una solución compuesta por NH_2NH_2(aq) 0,20 M y NaCl(aq) 0,50 M; (c) una solución que es HCN(aq) 0,015 M y NaCN(aq) 0,030 M; (d) una solución que es NH_2NH_2(aq) 0,125 M y NH_2NH_3Br(aq) 0,125 M?

11.5 Determine el pH y el pOH de (a) una solución que es $NaHSO_4$(aq) 0,50 M y Na_2SO_4(aq) 0,25 M; (b) una solución que es $NaHSO_4$(aq) 0,50 M y Na_2SO_4(aq) 0,10 M; (c) una solución que es $NaHSO_4$(aq) 0,50 M y Na_2SO_4(aq) 0.50 M.

11.6 Calcule el pH y el pOH de (a) una solución que es Na_2HPO_4(aq) 0,17 M y Na_3PO_4(aq) 0,25 M; (b) una solución que es Na_2HPO_4(aq) 0,66 M y Na_3PO_4(aq) 0,42 M; (c) una solución que es Na_2HPO_4(aq) 0,12 M y Na_3PO_4(aq) 0,12 M.

11.7 El pH del HF(aq) 0,40 M es 1,93. Calcule el cambio en el pH cuando se agregan 0,356 g de fluoruro de sodio a 50,0 mL de la solución. Ignore cualquier cambio en el volumen.

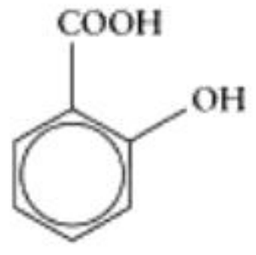
11.8 El pH de HBrO(aq) 0,50 M es 4,50. Calcule el cambio de pH cuando se agregan 7,50 g de hipobromito de sodio a 100 mL de la solución. Ignore cualquier cambio en el volumen.

11.9 Calcule el pH de la solución que resulta de mezclar (a) 30,0 mL de HCN(aq) 0,050 M con 70,0 mL de NaCN(aq) 0,030 M; (b) 40,0 mL of HCN(aq) 0,030 M con 60,0 mL de NaCN(aq) 0,050 M; (c) 25,0 mL de HCN(aq) 0,105 M con 25,0 mL de NaCN(aq) 0,105 M.

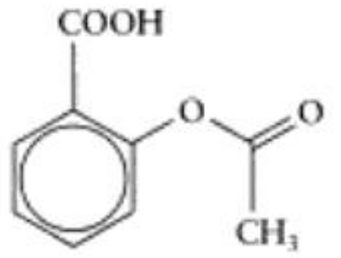
11.10 Calcule el pH de la solución que resulta de mezclar (a) 0,100 L de $(CH_3)_2NH$(aq) 0,020 M con 0,300 L de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq) 0,030 M; (b) 65,0 mL de $(CH_3)_2NH$(aq) 0,010 M con 10,0 mL de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq) 0,150 M; (c) 50,0 mL de $(CH_3)_2NH$(aq) 0,015 M con 125 mL de $(CH_3)_2NH_2Cl$(aq) 0,015 M.

11.11 El hipoclorito de sodio, NaClO, es el ingrediente activo de muchos blanqueadores. Calcule la relación de las concentraciones de ClO^- y HClO en una solución blanqueadora que tiene el pH ajustado a 6,50 mediante el uso de un ácido o base fuertes.

11.12 La aspirina (aquí mostrada como ácido acetilsalicílico, $K_a = 3{,}2 \times 10^{-4}$) es un producto de la reacción del ácido salicílico con anhídrido acético, $CH_3{-}C(=O){-}O{-}C(=O){-}CH_3$. Calcule la relación de las concentraciones del ión acetilsalicilato a ácido acetilsalicílico en una solución que tiene el pH ajustado a 4,67 por el uso de ácido fuerte o base fuerte.



Ácido salicílico



Ácido acetilsalicílico

11.13 Prediga la región de pH en la cual cada una de las siguientes soluciones amortiguadoras será efectivo, asumiendo molaridades iguales del ácido y su base conjugada: (a) lactato de sodio y ácido láctico; (b) benzoato de sodio y ácido benzoico; (c) hidrogenofosfato de potasio y fosfato de potasio; (d) hidrogenofosfato de potasio y fosfato de dihidrógeno de potasio; (e) hidroxilamina y cloruro de hidroxilamonio.

11.14 Prediga la región de pH en la cual cada una de las siguientes soluciones amortiguadoras será efectiva, asumiendo iguales molaridades del ácido y su base conjugada: (a) nitrito de sodio y ácido nitroso: (b) formiato de sodio y ácido fórmico; (c) carbonato de sodio e hidrógeno carbonato sódico; (d) amoníaco y cloruro de amonio; (e) piridina y cloruro de piridinio.

11.15 Utilice los cuadros 10.1, 10.2, y 10.9 para sugerir un sistema ácido-base conjugada como solución amortiguadora efectiva en un pH cercano a (a) 2; (b) 7; (c) 3; (d) 12.

11.16 Utilice los cuadros 10.1, 10.2, y 10.9 para sugerir un sistema ácido-base conjugada como solución amortiguadora efectiva a pH cercano a (a) 4; (b) 9; (c) 5; (b) 11.

11.17 (a) ¿Cuál deberá ser la relación de las concentraciones de iones CO_3^{2-} y HCO_3^- en una solución amortiguadora con

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Para mostrar la pérdida de electrones de una especie que se está oxidando en una reacción redox, escribimos la ecuación química de una hemirreacción de oxidación. Una **hemirreacción** es la reducción o la oxidación consideradas por separado. Por ejemplo, para mostrar la oxidación del magnesio, escribimos:

$$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(s) + 2\ e^-$$

La hemirreacción de oxidación es una manera *conceptual* de informar una oxidación: los electrones nunca están libres en la realidad. Por ejemplo, cuando se usa oxígeno para oxidar el magnesio –como ocurre cuando el magnesio se quema en el aire– los electrones se mueven directamente desde los átomos de magnesio a los átomos adyacentes de oxígeno. En la ecuación de una hemirreacción de oxidación, los electrones liberados siempre aparecen a la derecha de la flecha. No se expresa su estado, porque están en tránsito y no tienen un estado físico definido.

Las especies reducida y oxidada en una hemirreacción forman juntas el **par redox**. En este ejemplo, el par redox está formado por el Mg^{2+} y el Mg, y se escribe como Mg^{2+}/Mg. El par redox tiene la forma ox/red, donde ox es la forma oxidada de la especie y red es la forma reducida.

También podemos escribir la hemirreacción de reducción (ganancia de electrones). Por ejemplo, para mostrar la ganancia de electrones en la reducción de los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+}, escribimos:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$$

Esta hemirreacción es, también, conceptual: los electrones no están libres en realidad. En la ecuación de una hemirreacción de reducción, los electrones ganados siempre aparecen a la izquierda de la flecha. En este ejemplo, el par redox es Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Las hemirreacciones expresan las dos contribuciones (oxidación y reducción) a una reacción redox completa.

12.2 Igualación de las ecuaciones redox

Igualar la ecuación química de una reacción redox puede ser un verdadero reto; es especialmente así en las que tienen lugar en solución acuosa, donde el agua puede formar parte de la reacción y obliga entonces a incluir H_2O y H^+ u OH^-. En tales casos, es más fácil simplificar la ecuación separándola en sus hemirreacciones de reducción y de oxidación. Luego se pueden igualar las hemirreacciones de forma separada y sumarlas, para obtener la ecuación igualada de la reacción completa. Cuando sumamos las ecuaciones de las dos hemirreacciones, igualamos el número de electrones liberados en la oxidación con el número utilizado en la reducción. El número de electrones liberados en la oxidación debe ser igual al número ganado en la reducción porque en las reacciones químicas no se crean ni se destruyen electrones. El procedimiento se resume en la herramienta 12.1 y se ilustra en los ejemplos 12.1 y 12.2.

En las reacciones redox, por convención, se escribe H^+ en lugar de H_3O^+.

HERRAMIENTA 12.1 **CÓMO IGUALAR ECUACIONES REDOX COMPLICADAS**

Fundamentos

Cuando se igualan ecuaciones redox, se considera la ganancia de electrones (reducción) separadamente de la pérdida de electrones (oxidación), se expresan cada uno de estos procesos como una hemirreacción y luego se igualan tanto átomos como cargas. Al combinar las hemirreacciones, hay que asegurarse de que el número de electrones liberados en la oxidación sea igual al número utilizado en la reducción.

Procedimiento

El procedimiento general para igualar la ecuación química de una reacción redox es trabajar a partir de las hemirreacciones.

Paso 1 Identifique las especies que se oxidan y que se reducen a partir de los cambios en sus números de oxidación.

Paso 2 Escriba las dos ecuaciones esquemáticas (no igualadas) para las hemirreacciones de oxidación y reducción.

Paso 3 Iguale todos los elementos de las hemirreacciones excepto O y H.

Paso 4 En solución ácida, iguale los O utilizando H_2O, y luego los H agregando H^+. En solución básica, iguale los O utilizando H_2O; luego iguale los H agregando H_2O del lado de la hemirreacción que necesita H, y OH^- del otro lado.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 12.3A La reacción que ocurre en una pila de níquel-cadmio es $Cd(s) + 2\ Ni(OH)_3(s) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$, y la fem de la pila cuando está completamente cargada es 1,25 V. ¿Cuál es la energía libre de reacción? (Véase el cuadro 12.2.)

[*Respuesta:* $-241\ kJ \cdot mol^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 12.3B La reacción que ocurre en la pila de plata usada en algunas cámaras y relojes es $Ag_2O(s) + Zn(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + ZnO(s)$, y la fem de la pila cuando es nueva es 1,6 V. ¿Cuál es la energía libre de reacción? (Véase el cuadro 12.2).

A menudo se utilizará la ecuación (**1**) para la energía libre *estándar* de reacción, ΔG_r°, cuando se transforma en

$$\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ \qquad (2)^*$$

En esta expresión, E° es la **fem estándar** de la pila, la fem medida cuando todas las especies que forman parte de ella están en sus estados estándar. En la práctica, esta condición significa que todos los gases están a 1 bar, todos los iones están en concentración de $1\ mol \cdot L^{-1}$, y todos los líquidos y sólidos son puros. Por ejemplo, para medir la fem estándar de la pila de Daniell, utilizamos $CuSO_4(aq)$ 1 M y un electrodo de cobre puro en un compartimiento, y $ZnSO_4(aq)$ 1 M y un electrodo de cinc puro en el otro.

El valor de ΔG_r° depende de los coeficientes estequiométricos en la ecuación química, y, por lo tanto, si se multiplican todos los coeficientes por 2, se duplica el valor de ΔG_r°. Sin embargo, cuando se multiplican todos los coeficientes por 2 también se duplica el valor de n, y por lo tanto $E^\circ = -\Delta G_r^\circ/nF$ se mantiene igual. Es decir, a pesar de que la energía libre de reacción cambia cuando la ecuación química se multiplica por un factor, E° no cambia:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$
$$\Delta G_r^\circ = -212\ kJ \cdot mol^{-1}, \qquad E^\circ = +1{,}10\ eV$$

$$2\ Zn(s) + 2\ Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Zn^{2+}(aq) + 2\ Cu(s)$$
$$\Delta G_r^\circ = -424\ kJ \cdot mol^{-1}, \qquad E^\circ = +1{,}10\ eV$$

Más precisamente, todos los solutos deben tener una unidad de actividad, no una unidad de molaridad. Las actividades difieren de manera apreciable de la molaridad en las soluciones de electrolitos, porque los iones interactúan a distancias grandes. Sin embargo, aquí ignoraremos esta complicación.

Una consecuencia práctica de esta conclusión es que la fem producida por una pila es independiente del tamaño de ésta. Para obtener un potencial mayor que el previsto por la ecuación (**1**), hay que construir una batería conectando varias pilas en serie: el potencial es entonces la suma de los potenciales de las pilas individuales (véase la sección 12.15 para observar algunos ejemplos).

La fem de una pila y la energía libre de reacción están relacionadas por la ecuación (1) ($\Delta G_r = -nFE$) y sus valores estándar están relacionados por la ecuación (2) ($\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ$). La magnitud de la fem es independiente de cómo se escriba la ecuación química.

12.5 Notación de las pilas

Los químicos utilizan una notación especial para especificar la estructura de los compartimientos de los electrodos de una pila galvánica. Los dos electrodos de la pila de Daniell, por ejemplo, se simbolizan como $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$ y $Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$. Cada línea vertical representa una interfase, en este caso entre un metal sólido y los iones en solución.

La estructura de una pila se representa en un **diagrama de pila** simbólico, utilizando las convenciones especificadas por IUPAC y usadas por los químicos en todo el mundo. El diagrama para la pila de Daniell, por ejemplo, es

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)|Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

En la pila de Daniell, las soluciones de sulfato de cinc y de sulfato de cobre(II) se ponen en contacto en la barrera porosa para completar el circuito. Sin embargo, cuando distintos iones se mezclan, pueden afectar el voltaje de la pila. Para evitar que las soluciones se mezclen, los químicos utilizan un **puente salino** que une los dos compartimientos de los electrodos y completa el circuito eléctrico. Un puente salino típico está formado por un gel que contiene una solución acuosa concentrada de sales en un tubo en forma de U invertida (fig. 12.3). El puente permite el flujo de iones, y, por lo tanto, completa el circuito eléctrico, pero los iones se eligen de manera tal que no afecten la reacción en la pila (a menudo se utiliza KCl). En un diagrama de pila, el puente salino se muestra con una doble línea vertical (‖), y, por ende, el arreglo de la figura 12.3 se escribe

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

trodo tiene una contribución característica que llamamos su **potencial estándar**, $E°$. Cada potencial estándar es una medida de la fuerza ejercida sobre los electrones por un electrodo solo. En una pila galvánica, las acciones de los electrodos tienen direcciones opuestas, por lo tanto, la fuerza neta ejercida por la pila, la fem estándar de la pila, es la *diferencia* de los potenciales estándar de los dos electrodos (fig. 12.5). Esa diferencia siempre se escribe como

Los potenciales estándar también se llaman *potenciales de electrodo estándar*. Como siempre se escriben para hemirreacciones de reducción, también se denominan a veces *potenciales estándar de reducción*.

$$E° = E°(\text{electrodo a la derecha del diagrama}) - E°(\text{electrodo a la izquierda del diagrama}) \quad \textbf{(3a)}$$

o, más simplemente,

$$E° = E_D° - E_I° \quad \textbf{(3b)}$$

Si $E° > 0$, entonces la reacción de pila correspondiente es espontánea en condiciones estándar y el electrodo a la derecha del diagrama actúa como cátodo. Por ejemplo, para la pila

$$\text{Fe(s)}|\text{Fe}^{2+}\text{(aq)}\|\text{Ag}^{+}\text{(aq)}|\text{Ag(s)}, \text{ que corresponde a}$$

$$2\ \text{Ag}^{+}\text{(aq)} + \text{Fe(s)} \longrightarrow 2\ \text{Ag(s)} + \text{Fe}^{2+}\text{(aq)},$$

Otra forma de decir "espontánea en condiciones estándar" es $K > 1$ para la reacción (recuérdese la sección 9.3).

tenemos

$$E° = E°(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) - E°(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

y encontramos que $E° = +1{,}24$ V a 25 °C. Como $E° > 0$, la reacción de la pila es espontánea en condiciones estándar y el hierro metálico puede reducir a los iones plata. Si hubiésemos escrito al diagrama de la pila en el orden inverso,

$$\text{Ag(s)}|\text{Ag}^{+}\text{(aq)}\|\text{Fe}^{2+}\text{(aq)}|\text{Fe(s)}, \text{ que corresponde a}$$

$$2\ \text{Ag(s)} + \text{Fe}^{2+}\text{(aq)} \longrightarrow 2\ \text{Ag}^{+}\text{(aq)} + \text{Fe(s)},$$

tendríamos

$$E° = E°(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E°(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})$$

y hallaríamos que $E° = -1{,}24$ V. Hubiésemos concluido que, en condiciones estándar, la reacción inversa a la de la pila es espontánea.

Un problema que surge al compilar una lista de potenciales estándar es que solamente conocemos la fem *total* de la pila, no la contribución de un electrodo solo. Un voltímetro ubicado entre los dos electrodos de una pila galvánica mide la *diferencia* de sus potenciales, no los valores individuales. Para obtener un valor numérico de los potenciales estándar, fijamos arbitrariamente el potencial de un electrodo, el electrodo de hidrógeno, con un valor de cero a todas las temperaturas:

$$2\ \text{H}^{+}\text{(g)} + 2\ \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} \qquad E° = 0$$

En la notación de los pares redox, $E°(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0$ para todas las temperaturas. Un electrodo de hidrógeno en su estado estándar, con el gas hidrógeno a 1 bar y los iones hidrógeno presentes en 1 mol·L^{-1} (estrictamente, actividad unitaria), se llama **electrodo estándar de hidrógeno** (EEH). El electrodo estándar de hidrógeno se usa entonces para definir los potenciales estándar de todos los demás electrodos:

> El potencial estándar de un par es la fem estándar de una pila (con su signo) en la cual el par forma el electrodo de la derecha del diagrama de celda y un electrodo de hidrógeno es el electrodo de la izquierda del diagrama.

Por ejemplo, para la pila

$$\text{Pt(s)}|\text{H}_2\text{(g)}|\text{H}^{+}\text{(aq)}\|\text{Cu}^{2+}\text{(aq)}|\text{Cu(s)}$$

encontramos que la fem estándar es de 0,34 V con el electrodo de cobre en el cátodo, y, por ende, $E° = +0{,}34$ V. Como el electrodo de hidrógeno tiene una contribución de cero a la fem estándar de la pila, la fem se atribuye por completo al electrodo de cobre, y escribimos

$$\text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 2\ \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu(s)} \qquad E°(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0{,}34\ \text{V}.$$

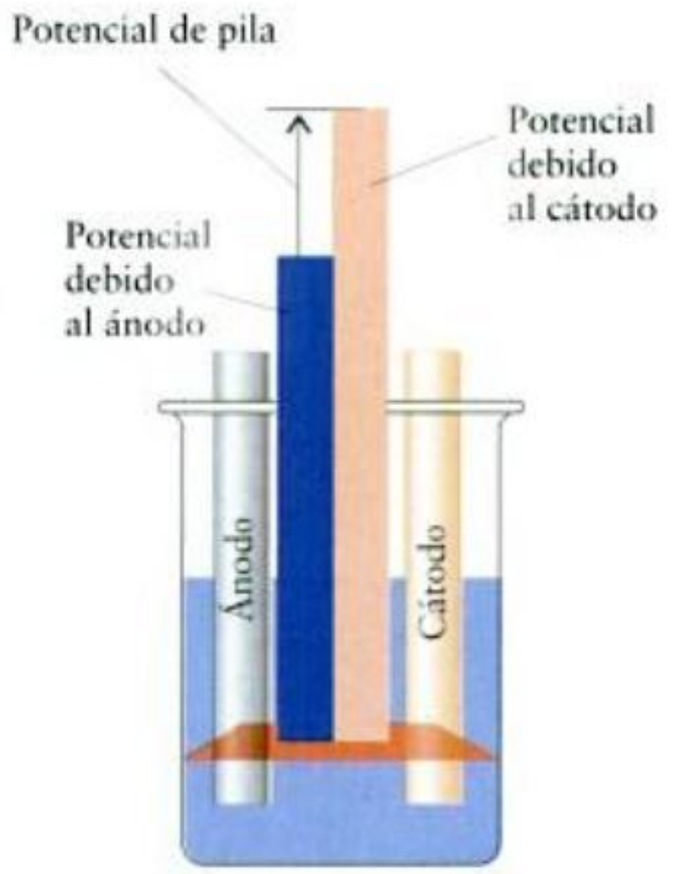


FIGURA 12.5 Puede considerarse la fem de una pila como la diferencia de los dos potenciales producidos por ambos electrodos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

EJEMPLO 12.7 Predicción del sentido espontáneo de una reacción redox

Decidir cuál es el agente oxidante más fuerte en condiciones estándar, una solución acuosa ácida de permanganato o una solución acuosa ácida de dicromato. Especificar la pila para la reacción espontánea de los dos pares redox, mediante el diagrama de la pila que en condiciones estándar tiene una fem positiva. Determinar la fem estándar de la pila y escribir la ecuación iónica neta de la reacción espontánea.

ESTRATEGIA Encontrar las dos hemirreacciones de reducción y observar sus potenciales estándar en el apéndice 2B. El par con el potencial más positivo actuará como agente oxidante (y será el sitio de reducción). Ese par formará, además, el electrodo de la derecha en el diagrama de pila correspondiente a la reacción espontánea. Para calcular la fem estándar de la pila, se resta el potencial estándar de la hemirreacción de la izquierda (la de potencial estándar menos positivo) del de la hemirreacción de la derecha. Para escribir la reacción de la celda, se sigue el procedimiento de la herramienta 12.2.

SOLUCIÓN Buscamos las siguientes dos hemirreacciones en el apéndice 2B:

$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}51\ V$$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}33\ V$$

Dado que $E^\circ(MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O) > E^\circ(Cr_2O_7^{2-},H^+/Cr^{3+}/H_2O)$, el MnO_4^- es un agente oxidante más fuerte que el $Cr_2O_7^{2-}$ en solución ácida y, por lo tanto, formará el cátodo. El diagrama de la pila tendrá el par del permanganato como electrodo de la derecha, y, por ende, lo escribimos

$$Pt(s)|Cr_2O_7^{2-}(aq),Cr^{3+}(aq),H^+(aq)\|H^+(aq),MnO_4^-(aq),Mn^{2+}(aq)|Pt(s)$$

La fem estándar de la pila es,

$$\text{a partir de } E^\circ = E_D^\circ - E_I^\circ, \qquad E^\circ = 1{,}51\ V - 1{,}33\ V = +0{,}18\ V$$

Para construir la reacción espontánea, combinamos las dos hemirreacciones, dejando la hemirreacción del permanganato como reducción e invirtiendo la hemirreacción del dicromato:

$$2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^-$$

Para igualar el número de electrones, multiplicamos la hemirreacción del manganeso por 6 y la del cromo por 5. La suma neta nos da la reacción espontánea:

$$6\,MnO_4^-(aq) + 11\,H_2O(l) + 10\,Cr^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,Mn^{2+}(aq) + 22\,H^+(aq) + 5\,Cr_2O_7^{2-}(aq)$$

AUTOEVALUACIÓN 12.9A ¿Cuál de estos metales, cinc o níquel, es el agente reductor más fuerte en solución acuosa en condiciones estándar? Evalúe la fem estándar de la pila apropiada, especifíquela con un diagrama y escriba la ecuación iónica neta de la reacción espontánea.

AUTOEVALUACIÓN 12.9B ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte, Cu^{2+} o Ag^+, en solución acuosa en condiciones estándar? Evalúe la fem estándar de la pila apropiada, especifíquela con un diagrama y escriba la ecuación iónica neta de la reacción correspondiente.

La fuerza oxidante y reductora de un par redox determina su posición en la serie electroquímica. Los agentes oxidantes más fuertes están en la parte superior del cuadro; los agentes reductores más fuertes están en la parte inferior.

12.8 Potenciales estándar y constantes de equilibrio

Una de las aplicaciones más útiles de los potenciales estándar es el cálculo de las constantes de equilibrio a partir de los datos electroquímicos. Las técnicas que desarrollamos aquí pueden aplicarse a cualquier tipo de reacción, incluyendo las reacciones de neutralización y precipitación así como las reacciones redox, siempre que puedan expresarse como la diferencia de dos hemirreacciones de reducción.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Cuando se lleva a cabo una electrólisis en solución, se debe considerar la posibilidad de que otras especies presentes puedan oxidarse o reducirse con la corriente eléctrica. Por ejemplo, supongamos que queremos producir la electrólisis de agua para producir hidrógeno y oxígeno. Como el agua pura no conduce la corriente, debemos agregar un soluto iónico con iones que se reduzcan u oxiden con menos facilidad que el agua. El potencial de reducción del oxígeno en el agua a pH = 7 es +0,82 V:

$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\ V \text{ a pH} = 7$$

Para revertir esta hemirreacción y lograr la oxidación del agua, debemos aplicar una diferencia de potencial de por lo menos 0,82 V. Supongamos que la sal que agregamos es cloruro de sodio. Cuando los iones Cl^- están presentes en concentración de 1 $mol \cdot L^{-1}$ en agua, ¿es posible que ellos mismos se oxiden, en lugar del agua? A partir del cuadro 12.1, el potencial estándar para la reducción del cloro es +1,36 V:

$$Cl_2(g) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +1{,}36\ V$$

Para lograr la reacción inversa y oxidar a los iones cloruro, se debe aplicar al menos 1,36 V. Como se necesitan solamente 0,82 V para forzar la oxidación del agua, pero 1,36 V para forzar la oxidación del Cl^-, parecería que el oxígeno debería ser el producto del ánodo. Sin embargo, el sobrepotencial para la producción del oxígeno puede ser muy elevado, y en la práctica puede generarse también cloro. En el cátodo, queremos que ocurra la hemirreacción $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$. A pH = 7, el potencial necesario para la reducción de los iones hidrógeno es de 0,41 V. El hidrógeno se producirá en el cátodo, y no sodio metálico, porque el potencial requerido para reducir los iones sodio es significativamente mayor (2,71 V).

EJEMPLO 12.10 Ejercicio de muestra: decidir qué especie se producirá en un electrodo

Supongamos que sometemos a electrólisis una solución acuosa de pH = 7 que contiene iones I^- en 1 $mol \cdot L^{-1}$. ¿Se producirá O_2 o I_2 en el ánodo?

SOLUCIÓN A partir del cuadro 12.1,

$$I_2(s) + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-(aq) \qquad E^\circ = +0{,}54\ V$$

Por lo tanto, sabemos que se necesitan al menos 0,54 V para oxidar al I^-. Hemos visto que se requieren al menos 0,82 V para oxidar al agua:

$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O(l) \qquad E = +0{,}82\ V \text{ a pH} = 7$$

Entonces, siempre que los sobrepotenciales sean similares, esperamos que se oxiden los iones I^- antes que el agua.

AUTOEVALUACIÓN 12.12A Prediga los productos resultantes de la electrólisis de $AgNO_3(aq)$ 1 M.

[*Respuesta:* Cátodo, Ag; ánodo, O_2]

AUTOEVALUACIÓN 12.12B Prediga los productos resultantes de la electrólisis de NaBr(aq) 1 M.

El potencial aplicado a una celda electrolítica debe ser al menos de igual magnitud que el de la reacción que debe revertirse. Si existe más de una especie que pueda reducirse en la solución, se reducirá preferentemente la especie con mayor potencial para la reducción. El mismo principio puede aplicarse a la oxidación.

FIGURA 12.12 Michael Faraday (1791–1867).

12.12 Productos de la electrólisis

Ahora veremos cómo calcular la cantidad de producto formado por una cantidad dada de electricidad (1). El cálculo se basa en observaciones hechas por Michael Faraday (fig. 12.12) y resumidas –en un lenguaje más moderno que el que él usaba– del siguiente modo.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Veamos con mayor detalle estos procesos. Una gota de agua en la superficie del hierro puede actuar como el electrolito para la corrosión en una celda electroquímica diminuta (fig. 12.17). En los bordes de la gota, el oxígeno disuelto oxida al hierro según el proceso

$$2\,Fe(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 4\,e^-$$
$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$
$$\text{Global:}\quad 2\,Fe(s) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \textbf{(E)}$$

Los electrones desplazados del metal por esta oxidación pueden ser reemplazados por electrones de otra parte del metal conductor, en especial del hierro que yace debajo de la región con menos oxígeno en el centro de la gota. Los átomos de hierro de allí ceden sus electrones a los átomos de hierro de los bordes de la gota, forman iones Fe^{2+}, y se disuelven en el agua que los rodea. Este proceso da como resultado la formación de huecos minúsculos en la superficie del hierro. Los iones Fe^{2+} se oxidan luego a Fe^{3+} por acción del oxígeno disuelto:

$$2\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,e^-$$
$$\tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O(l)$$
$$\text{Global:}\quad 2\,Fe^{2+}(aq) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + H_2O(l) \qquad \textbf{(F)}$$

Estos iones luego precipitan como óxido de hierro(III) hidratado, $Fe_2O_3{\cdot}H_2O$, la sustancia marrón e insoluble que nosotros llamamos *óxido*. Los iones de óxido pueden considerarse como provenientes de la desprotonación de las moléculas de agua y que forman inmediatamente el sólido hidratado precipitando con los iones Fe^{3+} producidos en la reacción (F):

$$4\,H_2O(l) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 6\,H^+(aq) + Fe_2O_3{\cdot}H_2O(s) \qquad \textbf{(G)}$$

Este paso restablece los iones $H^+(aq)$ necesarios para la reacción (E), y por ende los iones hidrógeno actúan como catalizadores. El proceso neto es la suma de las reacciones (E), (F) y (G):

$$2\,Fe(s) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3{\cdot}H_2O(s)$$

El agua es mucho mejor conductora cuando tiene iones disueltos, y la formación de óxido, entonces, se acelera. Ésa es una razón por la cual la sal en el aire en las ciudades costeras y la sal usada para descongelar las carreteras es tan dañina para el metal expuesto.

Como la corrosión es electroquímica, podemos utilizar nuestro conocimiento sobre reacciones redox para combatirla. La manera más simple de prevenir la corrosión es proteger la superficie del metal de la exposición al aire y al agua pintándola. Un método que logra una mayor protección es el **galvanizado** del metal, su cobertura con una película de cinc sin interrupciones (fig. 12.18). El cinc se encuentra por debajo del hierro en la serie electroquímica; por lo tanto, si un rasguño expone al metal que está debajo, el cinc que es

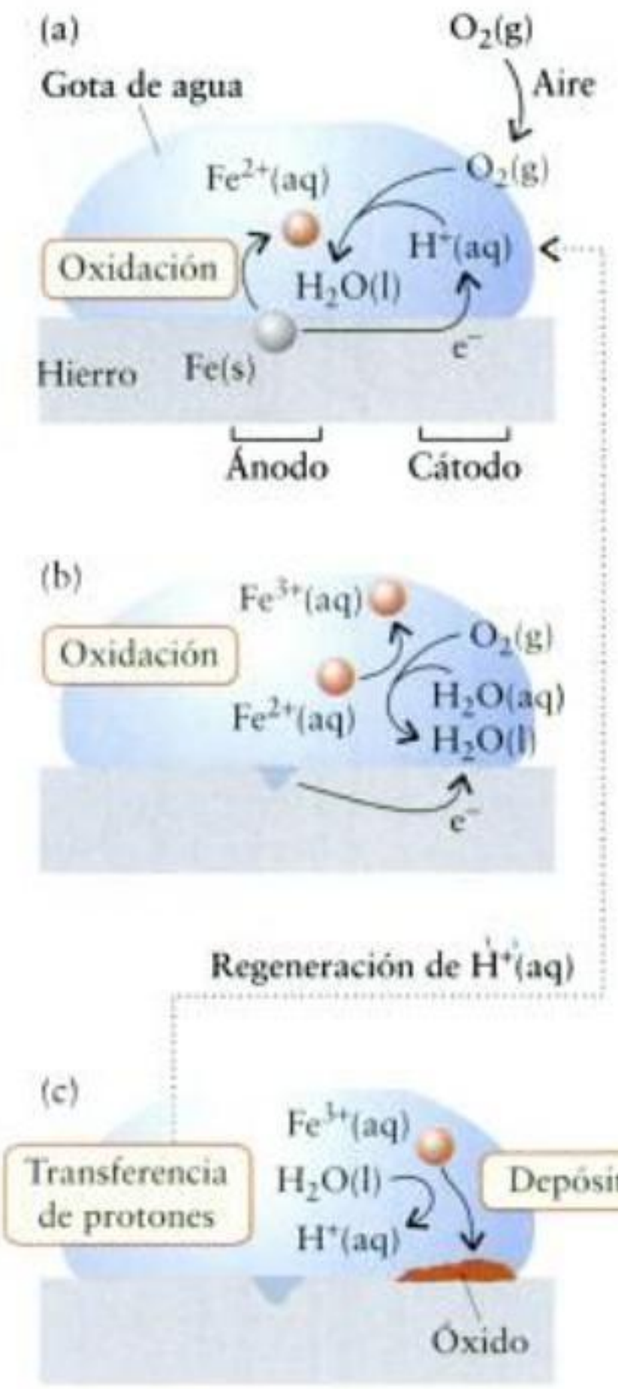


FIGURA 12.17 Mecanismo de formación de herrumbre en una gota de agua. (a) La oxidación del hierro ocurre en una ubicación fuera del contacto con el oxígeno del aire. La superficie del metal actúa como ánodo en una pila galvánica diminuta, mientras que el metal del borde exterior de la gota actúa como cátodo. (b) La oxidación del Fe^{2+} da como resultado la formación de iones Fe^{3+}. (c) Los protones son extraídos del H_2O a medida que los iones de óxido se combinan con los iones Fe^{3+} para depositarse como herrumbre. Estos protones se reutilizan, como se indica con la línea de puntos.

FIGURA 12.18 Las vigas de acero se galvanizan por inmersión en un baño de cinc fundido.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

EJERCICIOS

Para los siguientes ejercicios, suponga que la temperatura es de 25 °C (298 K), a menos que se indique lo contrario.

Ecuaciones redox

12.1 La siguiente reacción redox se usa en solución ácida en la prueba de análisis del aliento para determinar el nivel de alcohol en la sangre:

$$H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + C_2H_5OH(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + C_2H_4O(aq) + H_2O(l)$$

(a) Identifique a los elementos que sufren cambios en su estado de oxidación e indique sus números de oxidación inicial y final. (b) Escriba e iguale la hemirreacción de oxidación. (c) Escriba e iguale la hemirreacción de reducción. (d) Combine las hemirreacciones para obtener la ecuación redox igualada.

12.2 La siguiente reacción redox entre los iones persulfato y los iones cromo ocurre en solución acuosa ácida:

$$O_3SOOSO_3^{2-}(aq) + Cr^{3+}(aq) \longrightarrow HSO_4^-(aq) + Cr_2O^{2-}(aq)$$

(a) Identifique los elementos que sufren cambios en su estado de oxidación e indique su número de oxidación inicial y final. (b) Escriba e iguale la hemirreacción de oxidación. (c) Escriba e iguale la hemirreacción de reducción. (d) Combine las hemirreacciones para obtener la ecuación redox igualada.

12.3 Iguale cada una de las siguientes ecuaciones utilizando hemirreacciones de oxidación y reducción. Todas ellas tienen lugar en solución ácida. Identifique el agente oxidante y el agente reductor en cada reacción.

(a) Reacción del ión tiosulfato con el gas cloro:

$$Cl_2(g) + S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

(b) Acción del ión permanganato sobre el ácido sulfuroso:

$$MnO_4^-(aq) + H_2SO_3(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$$

(c) Reacción del ácido sulfhídrico con el cloro:

$$H_2S(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow S(s) + Cl^-(aq)$$

(d) Reacción del cloro en agua:

$$Cl_2(g) \rightarrow HClO(aq) + Cl^-(aq)$$

12.4 Iguale cada una de las siguientes ecuaciones utilizando hemirreacciones de oxidación y reducción. Todas ellas tienen lugar en solución ácida. Identifique el agente oxidante y el agente reductor en cada reacción.

(a) Conversión del hierro(II) en hierro(III) por acción del ión dicromato:

$$Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq)$$

(b) Formación de ácido acético a partir de etanol por acción del ión permanganato:

$$C_2H_5OH(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CH_3COOH(aq)$$

(c) Reacción del yoduro con ácido nítrico:

$$I^-(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + NO(g)$$

(d) Reacción del sulfuro de arsénico(III) con ácido nítrico:

$$As_2S_3(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow H_3AsO_4(aq) + S(s) + NO(g)$$

12.5 Iguale cada una de las siguientes ecuaciones utilizando hemirreacciones de oxidación y reducción. Todas ellas tienen lugar en solución básica. Identifique el agente oxidante y al agente reductor en cada reacción.

(a) Acción del ozono sobre los iones bromuro:

$$O_3(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + BrO_3^-(aq)$$

(b) Reacción del bromuro en agua:

$$Br_2(l) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + Br^-(aq)$$

(c) Formación de iones cromato a partir de iones cromo(III):

$$Cr^{3+}(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

(d) Reacción del fósforo elemental para formar fosfina, PH_3, un gas venenoso con el olor del pescado en descomposición:

$$P_4(s) \longrightarrow H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$$

12.6 Iguale cada una de las siguientes ecuaciones utilizando hemirreacciones de oxidación y reducción. Todas ellas tienen lugar en solución básica. Identifique el agente oxidante y el agente reductor en cada reacción.

(a) Producción de iones clorito a partir de heptaóxido de dicloro:

$$Cl_2O_7(g) + H_2O_2(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$$

(b) Acción de los iones permanganato sobre los iones sulfuro:

$$MnO_4^-(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow S(s) + MnO_2(s)$$

(c) Reacción de la hidracina con los iones clorato:

$$N_2H_4(g) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow NO(g) + Cl^-(aq)$$

(d) Reacción de los iones plumbato y los iones hipoclorito:

$$Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$$

12.7 El compuesto P_4S_3 se oxida por acción de los iones nitrato en solución ácida para dar ácido fosfórico, iones sulfato y óxido nítrico, NO. Escriba la ecuación igualada de cada hemirreacción y la ecuación general de la reacción.

12.8 El hidrogenofosfito de hierro(II), $FeHPO_3$, se oxida por acción de los iones hipoclorito en solución básica. Los productos son el ión cloruro, el ión fosfato y el hidróxido de hierro(III). Escriba la ecuación igualada de cada hemirreacción y la ecuación general de la reacción.

Pilas galvánicas

12.9 Escriba las hemirreacciones y la ecuación igualada para la reacción de pila de cada una de las siguientes pilas galvánicas:

(a) $Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$

(b) $C(gr)|H_2(g)|H^+(aq)||Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt(s)$

(c) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ce^{4+}(aq),Ce^{3+}(aq)|Pt(s)$

(d) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||OH^-(aq)|O_2(g)|Pt(s)$

(e) $Pt(s)|Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)||Cl^-(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

12.10 Escriba las hemirreacciones y la ecuación igualada para la reacción de pila de cada una de las siguientes pilas galvánicas:

(a) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Cu^+(aq)|Cu(s)$

(b) $Cr(s)|Cr^{2+}(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

12.87 Responda las siguientes preguntas y, para cada respuesta afirmativa, escriba una ecuación de pila igualada y calcule la fem estándar de la pila. (a) ¿Puede el oxígeno presente en el aire oxidar la plata metálica en solución ácida? (b) ¿Puede el oxígeno del aire oxidar la plata metálica en solución básica?

12.88 ¿Cuál es el potencial estándar para la reducción del oxígeno a agua en (a) solución ácida y (b) solución básica? (c) ¿El MnO_4^- es más estable en solución aireada ácida o básica (una solución saturada con gas oxígeno a 1 atm)? Explique su conclusión.

12.89 Para cada reacción que sea espontánea en condiciones estándar, escriba un diagrama de pila, determine la fem estándar de la pila, y calcule el $\Delta G°$ de la reacción:

(a) $2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 6\ Hg(l) \rightarrow 3\ Hg_2^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 2\ H_2O(l)$

(b) $2\ Hg^{2+}(aq) + 2\ Br^-(aq) \rightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Br_2(1)$

(c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ Pu^{3+}(aq) \rightarrow 6\ Pu^{4+}(aq) + 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$

12.90 La amalgama dental, una solución sólida de plata y estaño en mercurio, se utiliza para rellenar las cavidades en los dientes. Dos de las hemirreacciones de reducción que puede sufrir son:

$3\ Hg_2^{2+}(aq) + 4\ Ag(s) + 6\ e^- \rightarrow 2\ Ag_2Hg_3(s)$ $\quad E° = +0{,}85\ V$

$Sn^{2+}(aq) + 3\ Ag(s) + 2\ e^- \rightarrow Ag_3Sn(s)$ $\quad E° = -0{,}05\ V$

Sugiera un motivo por el cual, cuando accidentalmente se muerde un trozo o una hoja de aluminio con un diente que tiene una amalgama de plata, se puede sentir dolor. Escriba una ecuación química igualada que apoye su sugerencia.

12.91 Suponga que se titulan 25,0 mL de una solución de iones Ag^+ de concentración desconocida con KI(aq) 0,015 M a 25 °C. Un electrodo de plata se sumerge en esta solución, y su potencial se mide en relación a un electrodo estándar de hidrógeno. Se necesitó un total de 16,7 mL de KI(aq) para alcanzar el punto estequiométrico, cuando el potencial era de 0,325 V. (a) ¿Cuál es la concentración molar de Ag^+ en la solución? (b) Determine la K_{ps} del AgI utilizando los datos electroquímicos.

12.92 Suponga que se titulan 35,0 mL de una solución de $Cu^+(aq)$ 0,012 M con KBr(aq) 0,010 M a 25 °C. Un electrodo de cobre se sumerge en esta solución, y su potencial se mide en relación con un electrodo estándar de hidrógeno. ¿Qué volumen de solución de KBr debe agregarse para alcanzar el punto de estequiometría y cuál será el potencial en ese momento? $K_{ps}(CuBr) = 5{,}2 \times 10^{-9}$.

12.93 Utilice los datos del apéndice 2B y el hecho de que, para la hemirreacción $F_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow 2\ HF(aq)$, $E° = +3{,}03$ V, para calcular el valor de K_a del HF.

12.94 Se obtienen los siguientes elementos del depósito para la construcción de una pila galvánica: dos vasos de precipitado de 250 mL y un puente salino, un voltímetro con cables y clips adosados, 200 mL de solución de $CrCl_3(aq)$ 0,0080 M, 200 mL de solución de $CuSO_4(aq)$ 0,12 M, un trozo de alambre de cobre, y una pieza de metal recubierta de cromo. (a) Describa la construcción de la pila. (b) Escriba las hemirreacciones de reducción. (c) Escriba la reacción neta de la pila. (d) Escriba el diagrama de celda de la pila. (e) ¿Cuál es la fem esperada de la pila?

12.95 En una neurona (célula nerviosa), la concentración de iones K^+ en el interior es unas 20 a 30 veces mayor que en el exterior. ¿Qué diferencia de potencial esperaría medir entre el interior y el exterior de la célula si la diferencia se debiese solamente al desequilibrio de los iones potasio?

12.96 (a) La fem de la pila $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, ?)||Pb^{2+}(aq, 0{,}10\ mol \cdot L^{-1})|Pb(s)$, es +0,661 V. ¿Cuál es la molaridad de los iones Zn^{2+}? (b) Escriba la ecuación que da la concentración de iones Zn^{2+} en función de la fem, suponiendo que todos los demás aspectos de la pila permanecen constantes.

12.97 Calcule la fem estándar y la fem real de la pila galvánica $Pt(s)|Fe^{3+}(aq, 0{,}20\ mol \cdot L^{-1}), Fe^{2+}(aq, 0{,}0010\ mol \cdot L^{-1})||Ag^+(aq, 0{,}020\ mol \cdot L^{-1})|Ag(s)$. Comente la diferencia entre estos valores.

12.98 La electroquímica es uno de los métodos principales utilizados para determinar las constantes de equilibrio cuando son muy grandes o muy pequeñas. Para medir la constante de equilibrio de la reacción del $Fe(CN)_6^{4-}$ con el $Na_2Cr_2O_7$, se construyó la siguiente celda:

$$Pt|Fe(CN)_6^{3-}(aq, 0{,}00010\ mol \cdot L^{-1}), Fe(CN)_6^{4-}(aq, 1{,}0\ mol \cdot L^{-1})||H^+(aq, 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}), Cr_2O_7^{2-}(aq, 0{,}1\ mol \cdot L^{-1}), Cr^{3+}(aq, 0{,}010\ mol \cdot L^{-1})|Pt$$

$E = 1{,}18$ V a 298 K

Escriba la reacción de pila y determine su constante de equilibrio.

12.99 Un científico quiere construir un electrodo que contenga una solución de iones V^{3+} y un electrodo inerte de paladio. La hemirreacción de interés es $V^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightarrow V(s)$. Sin embargo, los únicos potenciales estándar tabulados para el vanadio son

$V^{3+}(aq) + e^- \rightarrow V^{2+}(aq)$ $\quad E° = -0{,}256$ V

$V^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow V(s)$ $\quad E° = -1{,}175$ V

Determine el potencial estándar para la reacción $V^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightarrow V(s)$.

12.100 Calcule el potencial estándar del par Cu^+/Cu a partir de los de los pares Cu^{2+}/Cu^+ y Cu^{2+}/Cu.

12.101 Cuando se estandarizó un peachímetro con un buffer de ácido bórico–borato de pH 9,40, la fem de la celda fue de +0,060 V. Cuando el buffer se reemplazó con una solución de concentración desconocida de iones hidronio, la fem fue de +0,22 V. ¿Cuál es el pH de la solución?

12.102 Muestre cómo pueden usarse un electrodo de plata y cloruro de plata (plata en contacto con AgCl y una solución de iones Cl^-) y un electrodo de hidrógeno para medir (a) el pH; (b) el pOH.

12.103 La reducción del ClO_4^- pude llevarse a cabo tanto en solución básica como en solución ácida. Las dos hemirreacciones son

(1, ácida) $ClO_4^-(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(l)$ $\quad E° = +1.23$ V

(2, básica) $ClO_4^-(aq) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + 2\ OH^-(l)$ $\quad E° = +0.36$ V

(a) Muestre cómo se relacionan estos procesos obteniendo una expresión que muestre cómo depende el pH de la fem en cada hemirreacción. (b) ¿Cuál es el potencial de cada reacción en solución neutra?

12.104 (a) Obtenga una expresión que muestre la variación del potencial de reducción de Ag^+ a Ag(s) en función de $[Ag^+]$. (b) Muestre cómo se relaciona este potencial con los potenciales de reducción de los haluros de plata AgX (X = Cl, Br, I) y sus valores de K_{ps}.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

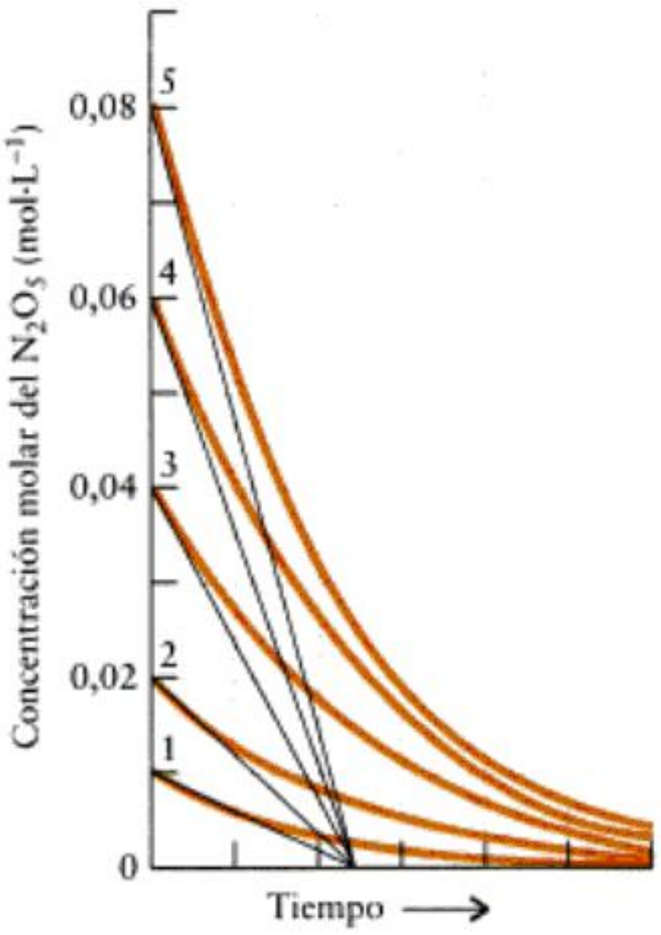


FIGURA 13.5 Definición de la velocidad inicial de reacción. Las curvas de color anaranjado muestran cómo la concentración de N_2O_5 cambia con el tiempo para cinco concentraciones iniciales diferentes. La velocidad inicial del consumo del N_2O_5 puede determinarse mediante el trazado de una tangente (línea negra) para cada curva al comienzo de la reacción.

13.3 Leyes de velocidad y orden de reacción

El examen de la **velocidad inicial** de reacción, velocidad instantánea de cambio en la concentración de una especie en el momento que comienza la reacción (fig. 13.5), puede revelar a menudo el patrón en los datos de velocidad de reacción. La ventaja de examinar la velocidad inicial es que los productos presentes más tarde en la reacción pueden afectar la velocidad; entonces la interpretación de la velocidad realmente se complica. No hay ningún producto presente al principio de la reacción y por eso es más fácil hallar cualquier patrón producido por los reactivos.

Por ejemplo, suponga que fuéramos a medir cantidades diferentes de pentóxido de dinitrógeno sólido, N_2O_5, en cinco frascos del mismo volumen, sumergidos todos los frascos en un baño de agua a 65 °C para vaporizar todo el sólido y entonces usamos la espectrometría para monitorizar de modo continuo las concentraciones de reactivos y productos en cada frasco a medida que el N_2O_5 se descompone:

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

Cada frasco tiene una concentración inicial diferente de N_2O_5. Determinamos la velocidad inicial de reacción en cada frasco trazando la tangente a cada curva a $t = 0$ (líneas negras en la fig. 13.5). Se encuentran velocidades iniciales más altas de descomposición del vapor –tangentes con pendiente más pronunciada– en los frascos con concentraciones iniciales de N_2O_5 más elevadas. De hecho, deberíamos encontrar que la velocidad inicial es proporcional a la concentración inicial de N_2O_5 (fig. 13.6):

Velocidad inicial de desaparición de N_2O_5 = k × concentración inicial de N_2O_5

donde k es una constante, denominada **constante de velocidad** para la reacción. El valor experimental de k para esta reacción, la pendiente de la línea recta en la figura 13.6, es $5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. A una temperatura dada, la misma constante de velocidad se aplica a cualquier concentración inicial de N_2O_5.

Cuando medimos la velocidad de reacción en tiempos posteriores para cualquier concentración inicial dada, encontramos que también es directamente proporcional a la concentración de N_2O_5 en las fases más tardías de la reacción, no solo al comienzo. Por consiguiente, se concluye que, en cualquier fase de la reacción,

Velocidad de desaparición de $N_2O_5 = k[N_2O_5]$

donde $[N_2O_5]$ es la concentración molar de N_2O_5. Esta ecuación es un ejemplo de una **ley de velocidad**, una expresión para la velocidad instantánea de reacción en lo que se refiere a la concentración de una especie en cualquier instante. Cada reacción tiene su propia ley de velocidad y constante de velocidad k características (cuadro 13.1). La constante de velocidad es independiente de las concentraciones de los reactivos pero depende de la temperatura. Para la descomposición de N_2O_5 a 65 °C, $k = 5{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.

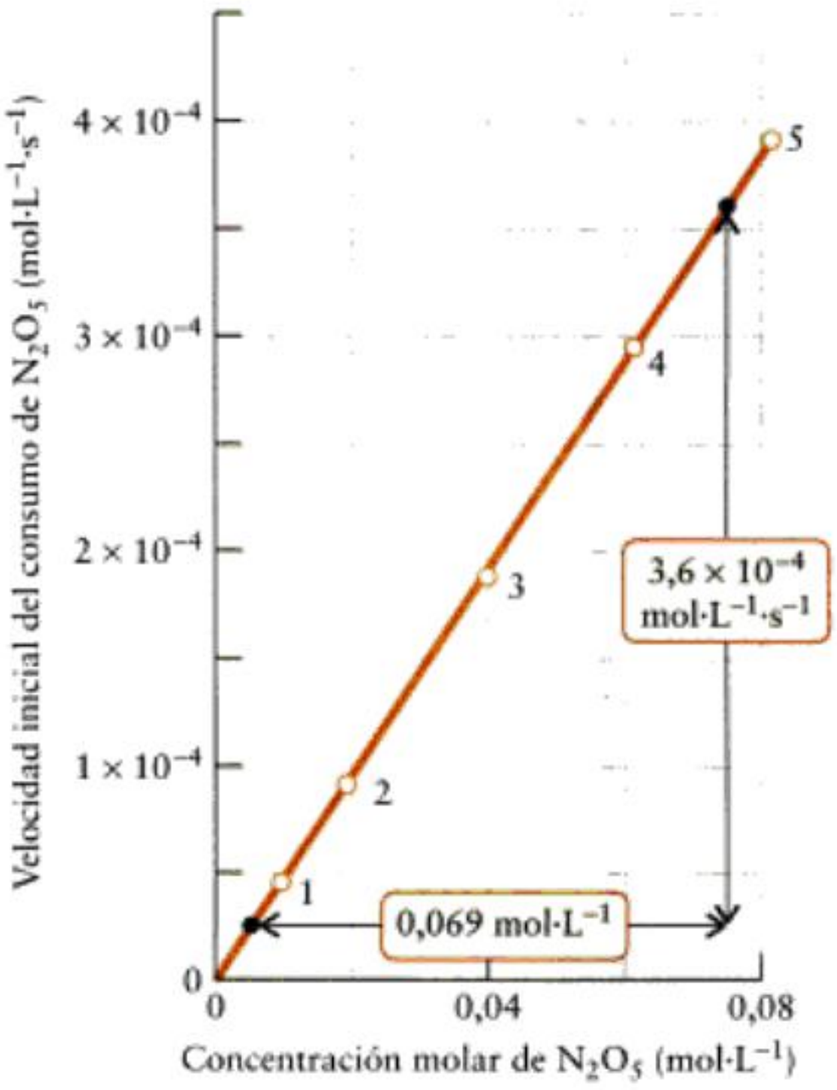


FIGURA 13.6 Este gráfico se obtuvo trazando las cinco velocidades iniciales de la figura 13.5 en función de la concentración inicial de N_2O_5. La velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración inicial. Este gráfico también ilustra cómo se calcula la pendiente de la línea recta a partir de dos puntos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

	Concentración inicial ($mol \cdot L^{-1}$)		
Experimento	$S_2O_8^{2-}$	I^-	Velocidad inicial ($(mol\ S_2O_8^{2-}) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
1	0,15	0,21	1,14
2	0,22	0,21	1,70
3	0,22	0,12	0,98

[***Respuesta***: Velocidad de consumo de $S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}]\,[I^-]$, con el uso del experimento 1: $k = 36\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 13.4B El gas altamente tóxico cloruro de carbonilo, $COCl_2$ (fosgeno), se usa para sintetizar muchos compuestos orgánicos. Escribir la ley de velocidad y determinar el valor de k para la reacción utilizada para producir cloruro de carbonilo: $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$, dados los siguientes datos a una cierta temperatura:

	Concentración inicial ($mol \cdot L^{-1}$)		
Experimento	CO	Cl_2	Velocidad inicial ($(mol\ COCl_2) \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
1	0,12	0,20	0,121
2	0,24	0,20	0,241
3	0,24	0,40	0,682

Sugerencia: uno de los órdenes no es entero

Los químicos pueden estudiar cómo depende la velocidad de la concentración de una sustancia incluso cuando participan dos o más sustancias. Para ver cómo se hace, considere la ley de velocidad para la oxidación de segundo orden global de iones yoduro,

$$\text{Velocidad de desaparición de } S_2O_8^{2-} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

Suponga que se comienza con una concentración de iones persulfato tan alta que apenas cambia en el curso de la reacción. Por ejemplo, la concentración de iones persulfato podría ser 100 veces mayor que la de iones yoduro; de modo que, incluso cuando todos los iones yoduro se hayan oxidado, la concentración del persulfato será casi igual a la que era al principio de la reacción. Luego, al ser $[S_2O_8^{2-}]$ casi constante, se puede escribir la ley de velocidad como

$$\text{Velocidad de desaparición de } S_2O_8^{2-} = k'[I^-]$$

donde $k' = k[S_2O_8^{2-}]$ otra constante. Hemos convertido la reacción de segundo orden real en una **reacción de seudo primer orden**, una reacción que es eficazmente de primer orden. La ley de velocidad para una reacción de seudo primer orden es mucho más fácil de analizar que la verdadera ley de velocidad porque su velocidad depende de la concentración de solo una sustancia.

El orden de una reacción es la potencia a la cual la concentración de las especies se eleva en la ley de velocidad; el orden global es la suma de los órdenes individuales.

CONCENTRACIÓN Y TIEMPO

A menudo queremos saber el modo en que la concentración de un reactivo o producto varía con el tiempo. Por ejemplo, ¿cuánto tiempo insumirá la degradación de un contaminante? ¿Cuánto trióxido de azufre puede producirse en una hora? ¿Cuánta penicilina quedará después de 6 meses? Estas preguntas pueden contestarse usando fórmulas derivadas de la ley de velocidad experimental para las reacciones. Una **ley de velocidad integrada** da la concentración de reactivos o productos en cualquier tiempo después de comenzar la reacción. Hallar la ley integrada de velocidad a partir de una ley de velocidad es como calcular la distancia que un automóvil habrá viajado a partir del conocimiento de su velocidad en cada momento del trayecto.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

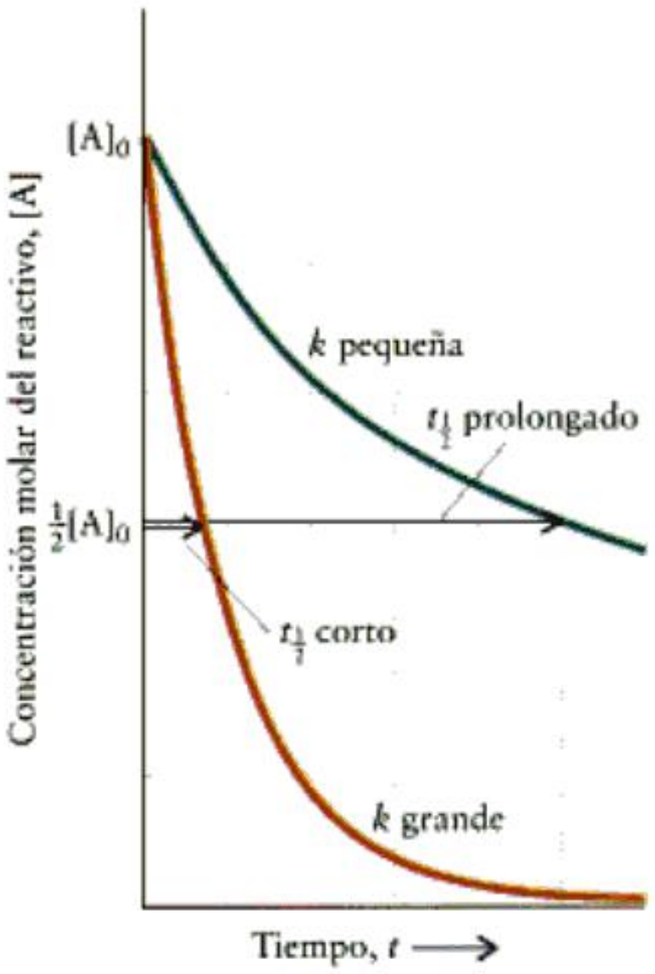


FIGURA 13.11 Cambio en la concentración del reactivo en dos reacciones de primer orden trazadas en el mismo gráfico. Cuando la constante de velocidad de primer orden es grande, la semivida del reactivo es corta, porque la caída exponencial de la concentración del reactivo es más rápida.

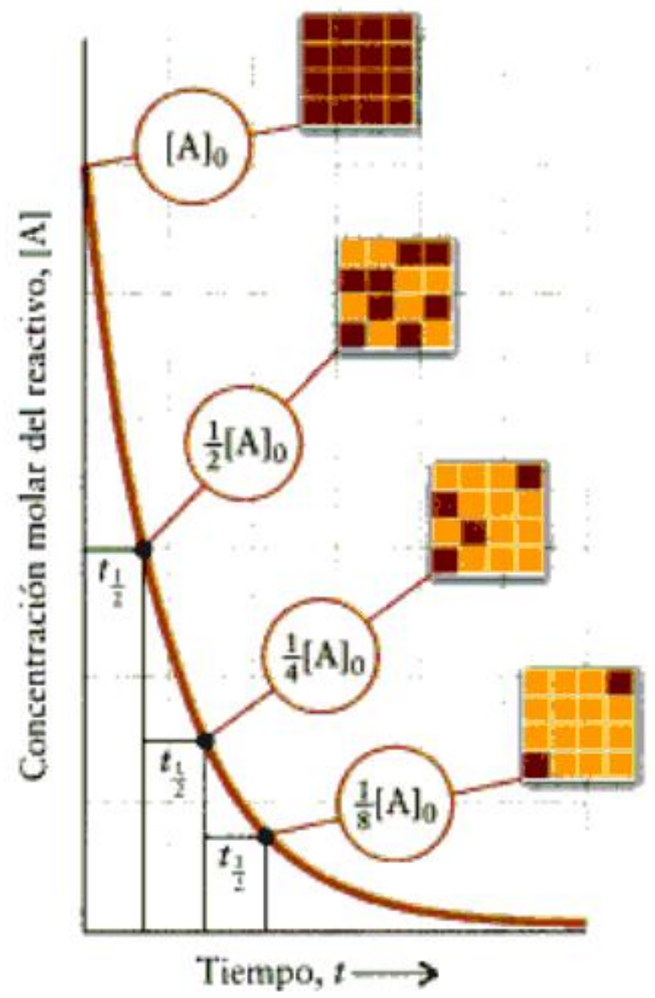


FIGURA 13.12 En las reacciones de primer orden, el periodo de semivida es el mismo cualquiera sea la concentración al comienzo del intervalo elegido. Por consiguiente, se insume un periodo de semivida para disminuir la concentración inicial a la mitad, dos para disminuirla a la cuarta parte, tres para disminuirla a un octavo, y así sucesivamente. Los recuadros representan la composición de la mezcla de la reacción al final de cada semivida; los cuadrados rojos representan el reactivo A y los cuadrados amarillos representan el producto.

con ln 2 = 0,693... Como anticipamos, cuanto mayor es el valor de la constante de velocidad k, más corta es la semivida en la reacción (fig. 13.11). Nótese que la concentración no aparece en la ecuación (7): en una reacción de primer orden, la semivida es independiente de la concentración inicial del reactivo.

AUTOEVALUACIÓN 13.8A Calcule el tiempo necesario para que la concentración de N_2O disminuya a (a) la mitad y (b) un octavo de su valor inicial en una descomposición de primer orden a 1000, K. Consulte el cuadro 13.1 para la constante de velocidad.

[*Respuesta*: (a) 0,91 s; (b) 2,7 s]

AUTOEVALUACIÓN 13.8B Calcule el tiempo necesario para que la concentración de C_2H_6 disminuya a (a) la mitad y (b) un decimosexto de su valor inicial cuando se disocia en los radicales CH_3 a 973 K. Consulte el cuadro 13.1 para la constante de velocidad.

La importancia de la semivida en una reacción de primer orden se torna evidente cuando observamos la figura 13.12. Vemos que la concentración disminuye a la mitad de su valor inicial en el tiempo $t_{1/2}$. La concentración disminuye a la mitad de su nuevo valor (un cuarto del valor inicial) en el mismo tiempo, y entonces a la mitad del nuevo valor (un octavo del valor inicial) en otra semivida.

EJEMPLO 13.6 Utilización de la semivida para calcular la cantidad de reactivo remanente

El mercurio(II) se elimina del cuerpo por un proceso de primer orden que tiene una semivida de 6 días (6 d). Una familia de agricultores ingiere de manera accidental mercurio(II) al comer cereales contaminados. ¿Qué porcentaje de mercurio(II) permanecería en sus cuerpos después de 30, d si no se tomaran medidas terapéuticas?

ESTRATEGIA La fracción que permanece después de un tiempo dado puede calcularse a partir de ley de velocidad de primer orden, ecuación (5b). Para usar esta ecuación, necesitamos la constante de velocidad, que puede calcularse de la semivida mediante la ecuación (7). Por consiguiente, se comienza con el cálculo de la constante de velocidad y se sustituye el resultado en la ecuación (5b). Se expresa la respuesta como un porcentaje multiplicando la fracción por 100%.

SOLUCIÓN De la ecuación (7) y los datos, podemos escribir,

$$\text{De } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \qquad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{6\text{ d}} = \frac{\ln 2}{6}\text{ d}^{-1}$$

Entonces, de la ecuación (5b), la fracción remanente es,

$$\text{De } \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}, \qquad \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-((\ln 2)/6\text{ d}^{-1})\times(30,\text{d})} = e^{-((\ln 2)\times 30,/6)} = 0{,}03$$

Por consiguiente, el porcentaje remanente es 0,03 × 100% = 3%.

AUTOEVALUACIÓN 13.9A La semivida del metil·mercurio en el cuerpo es de 70, d. ¿Cuántos días se requieren para que la cantidad del metil·mercurio disminuya al 10,% del valor original después de la ingestión accidental?

[*Respuesta:* 230 d]

AUTOEVALUACIÓN 13.9B Se encontró que la tierra en el Rocky Flats Nuclear Processing Facility, en Colorado, estaba contaminada con plutonio 239 radiactivo, que tiene una semivida de $2{,}4 \times 10^4$ años. La tierra se cargó en tambores para su almacenamiento. ¿Cuántos años deben pasar antes de que la radioactividad disminuya al 20,% de su valor inicial?

La semivida en una reacción de primer orden es característica de la reacción e independiente de la concentración inicial. Una reacción con una constante de velocidad grande tiene semivida corta.

13.6 Leyes de la velocidad integradas de segundo orden

Ahora derivamos la ley de velocidad integrada para las reacciones de segundo orden con la ley de velocidad:

Velocidad de desaparición de A = $k[A]^2$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

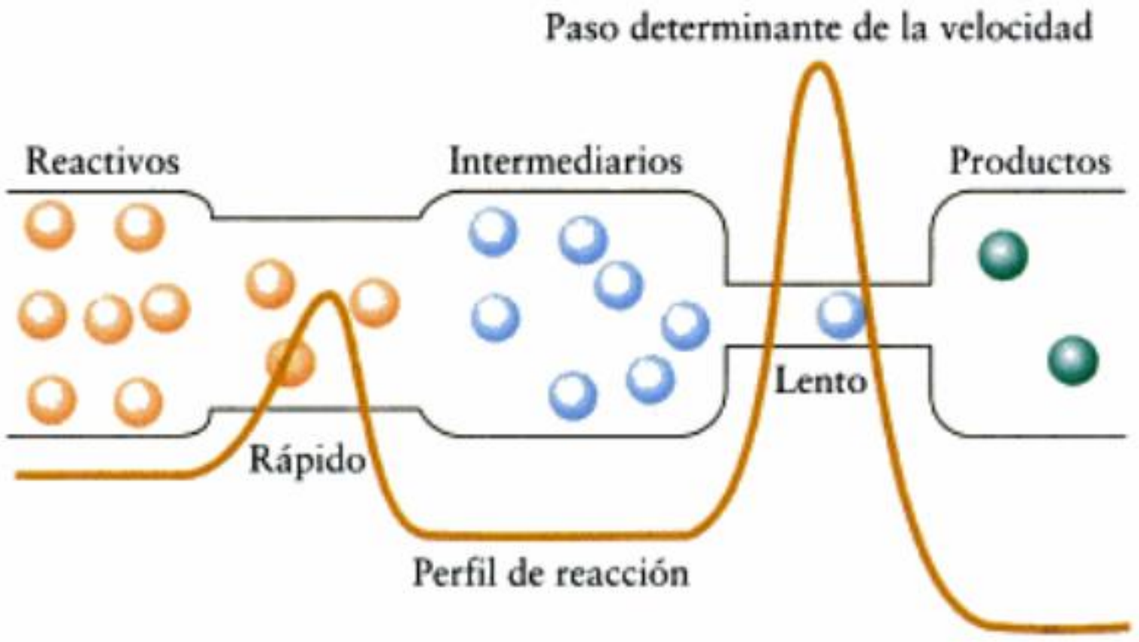


FIGURA 13.17 El paso determinante de la velocidad en una reacción es la reacción elemental que gobierna la velocidad a la cual se forman los productos en una serie de reacciones de múltiples pasos. En el dibujo, el cuello estrecho que representa el paso determinante de la velocidad se asemeja a un ferry que no puede seguir el ritmo del activo tránsito en una carretera. El "perfil de reacción" superpuesto muestra los requerimientos de energía de cada paso. El paso que requiere la mayor cantidad de energía es el más lento (véase sección 13.13).

nante de la velocidad es como un ferry lento en la ruta entre dos ciudades. La velocidad a la cual el tránsito llega a su destino se encuentra condicionada por la velocidad a la cual es transportado al otro lado del río, dado que esta parte del viaje es mucho más lenta que cualquiera de las otras. Nótese que un paso determinante de la velocidad debe ser lento y gobernar la velocidad de formación de productos global. Una reacción elemental muy lenta no controla la velocidad si puede ser evitada por una más rápida en un camino alternativo (fig. 13.18).

En casos simples, se puede identificar el paso determinante de la velocidad a partir de la ley de velocidad experimental. Por ejemplo, la reacción

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

se produce en un solvente orgánico con la ley de velocidad, *velocidad* = $k[(CH_3)_3CBr]$. Para la reacción es posible escribir un mecanismo de dos pasos:

$$(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$$

$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$$

En este mecanismo, la ley de velocidad para el primer paso es *velocidad* = $k[(CH_3)_3CBr]$, al igual que la ley de velocidad experimental. Dado que para OH^- la reacción es de orden cero, la concentración del ión hidróxido no afecta la velocidad y es posible asumir que el primer paso es el paso lento. No bien se forma el $(CH_3)_3C^+$, de inmediato se convierte en alcohol. Nótese que las reacciones elementales que siguen al paso determinante de la velocidad no contribuyen a la ley de velocidad obtenida a partir del mecanismo.

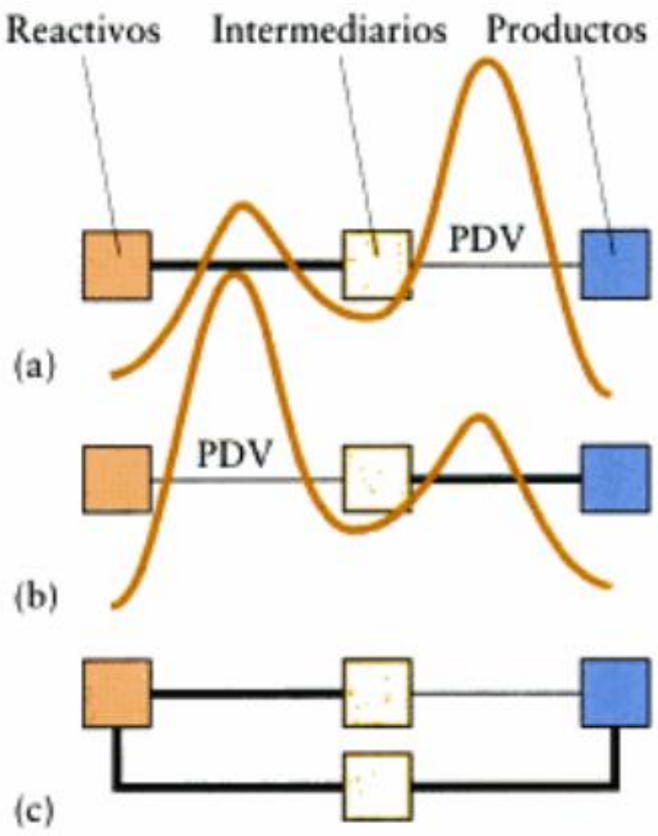


FIGURA 13.18 (a) Si el paso determinante de la velocidad (PDV) es el segundo paso, la ley de velocidad para ese paso determina la ley de velocidad para la reacción global. La curva naranja muestra el "perfil de reacción" para dicho mecanismo, con una gran cantidad de energía requerida para el paso lento (véase sección 13.13). La ley de velocidad obtenida a partir de dicho mecanismo toma en cuenta pasos que preceden al PDV. (b) Si el paso determinante de la velocidad es el primer paso, la ley de velocidad para ese paso debe coincidir con la ley de velocidad para la reacción global. Los pasos posteriores no afectan la velocidad ni la ley de velocidad. (c) Si existen dos rutas posibles para obtener los productos, la más rápida (en este caso, la inferior) determina la velocidad de la reacción; en el mecanismo que genera la ruta superior, el paso lento (línea más delgada) no constituye un PDV.

EJEMPLO 13.7 Elaboración de una ley de velocidad global a partir de un mecanismo propuesto

La siguiente ley de velocidad se determinó para la descomposición del ozono en la reacción $2\ O_3(g) \rightarrow 3\ O_2(g)$:

$$\text{Velocidad de descomposición del } O_3 = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]}$$

Se propuso el siguiente mecanismo:

Paso 1 $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$

Paso 2 $O + O_3 \rightleftharpoons O_2 + O_2$

Las mediciones de las velocidades de las reacciones elementales directas muestran que el paso lento es el segundo paso, el ataque del O al O_3. La reacción inversa $O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$ es tan lenta que puede ignorarse. Se pide obtener la ley de velocidad implicada por el mecanismo y confirmar que coincide con la ley de velocidad observada.

ESTRATEGIA Elaborar las leyes de velocidad para las reacciones elementales y combinarlas en la ley de velocidad global para la descomposición del reactivo. Si es necesario, utilizar la aproximación del estado estacionario para cualquier intermediario y simplificarlo mediante el uso de fundamentos basados en el preequilibrio rápido y la existencia de un paso determinante de la velocidad.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 13.13B La constante de velocidad para la isomerización de primer orden del ciclopropano, C_3H_6, a propeno, $CH_3CH{=}CH_2$, es $6{,}7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 500, °C. ¿Cuál es su valor a 300, °C? Para obtener los datos véase cuadro 13.2.

Para determinar los parámetros de Arrhenius de una reacción, se utiliza un gráfico de Arrhenius de ln k en función de 1/T; una energía de activación grande implica alta sensibilidad de la constante de velocidad a los cambios en la temperatura.

13.12 Teoría de colisiones

Ahora estamos preparados para construir un modelo de cómo se producen las reacciones químicas a nivel molecular. De manera específica, el modelo debe explicar la dependencia entre la temperatura y las constantes de velocidad, como lo expresa la ecuación de Arrhenius; asimismo, debería revelar la importancia de los parámetros de Arrhenius A y E_a. Dado que las reacciones en fase gaseosa son desde el punto de vista conceptual más simples que aquellas en solución, comenzamos con ellas.

En primer lugar, se asume que una reacción puede producirse solo si los reactivos se encuentran entre sí. Un encuentro entre dos moléculas en un gas es una colisión y por lo tanto, el modelo a construir se denomina **teoría de colisiones** de las reacciones. En este modelo, se supone que las moléculas se comportan como bolas de billar defectuosas: las mismas rebotan separándose si colisionan a baja velocidad, pero si el impacto es realmente enérgico podrían hacerse añicos. Si dos moléculas colisionan con menor energía que una determinada energía cinética, simplemente rebotan separándose. Si se encuentran con una cantidad mayor de esa energía, pueden romperse las uniones y formarse uniones nuevas (fig. 13.26). La energía cinética mínima necesaria para la reacción se expresa mediante E_{min}.

Con el fin de establecer una teoría cuantitativa basada en este cuadro cualitativo, es necesario conocer la velocidad a la cual las moléculas colisionan y la fracción de esas colisiones que al menos presenta la energía E_{min}. La frecuencia de colisión (el número de colisiones por segundo) entre las moléculas A y B en un gas a una temperatura T puede calcularse a partir del modelo cinético de un gas (sección 4.13):

$$\text{Frecuencia de colisión} = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B] \qquad (15)$$

en el cual N_A es la constante de Avogadro y $\bar{v}_{rel}$ es la **velocidad relativa media,** la velocidad media a la cual las moléculas se acercan entre sí en un gas. La velocidad relativa media se calcula mediante la multiplicación de cada velocidad posible por la fracción de moléculas que presentan esa velocidad y luego la suma conjunta de todos los productos. Cuando la temperatura es T y las masas molares son M_A y M_B, esta velocidad relativa media es

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \qquad (16)^*$$

A mayor frecuencia de colisión, más altas las velocidades relativas de las moléculas y por consiguiente, más alta la temperatura. La cantidad σ (sigma) es la **sección eficaz,** el área que una molécula exhibe como blanco durante una colisión. Cuanto más grande la sección

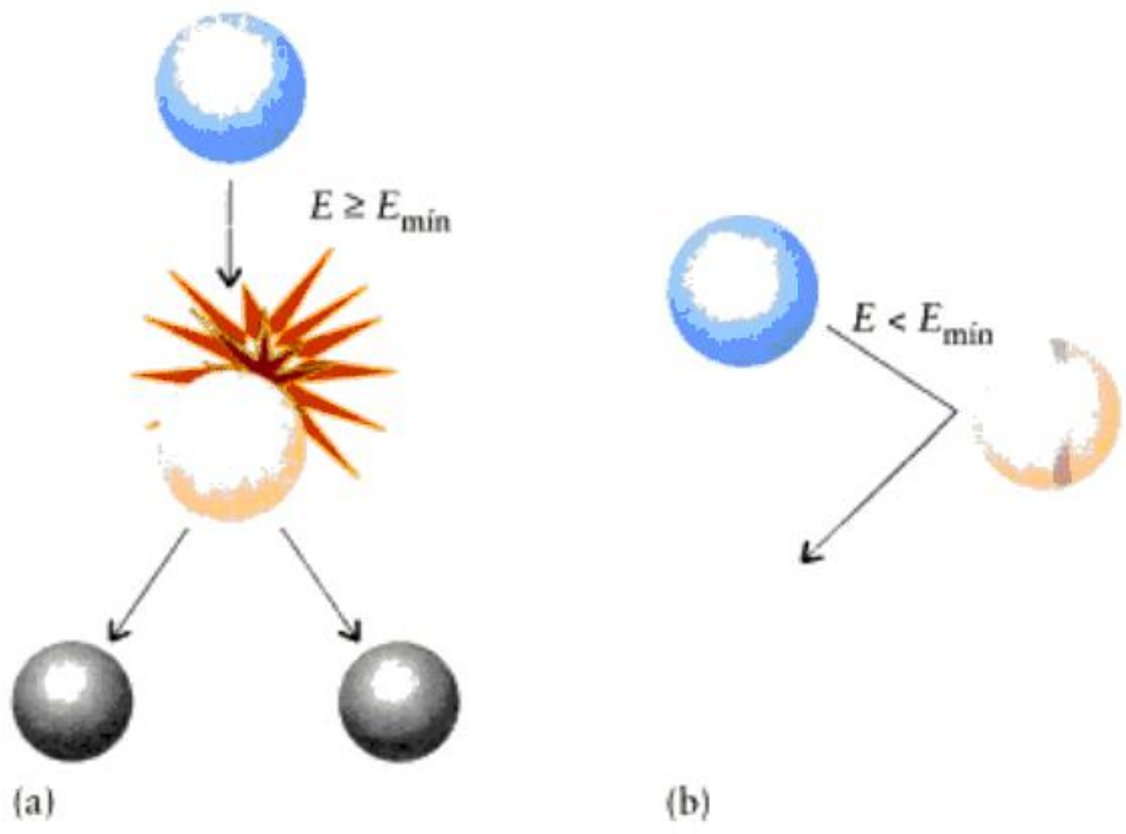


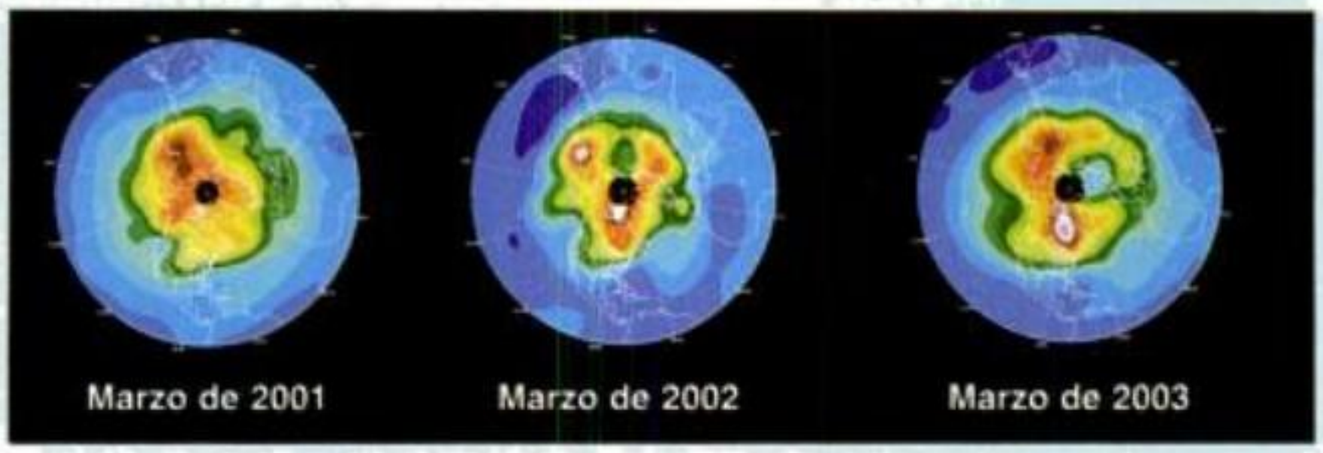
FIGURA 13.26 (a) En la teoría de colisión de reacciones químicas, la reacción puede producirse solo cuando dos moléculas colisionan con una energía cinética al menos igual a un valor mínimo, E_{min} (el cual se identifica más tarde con la energía de activación). (b) De lo contrario, simplemente rebotan, separándose.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



Estos mapas de la concentración de ozono estratosférico en el Polo Norte muestran la reducción del ozono desde 2001 hasta 2003. Las áreas rojas representan concentraciones de ozono mayores a 500 unidades de Dobson (DU); las concentraciones disminuyen a través del verde, el amarillo y el azul, hasta el púrpura a menos de 270 DU. La concentración de ozono normal en las latitudes templadas es cercana a 350 DU.

Luego, Susan Solomon y James Anderson demostraron que los CFC producen átomos de cloro y óxido de cloro bajo las condiciones de la capa de ozono e identificaron a los CFC que emanan de los objetos de uso cotidiano, como aerosoles de pelo, refrigeradores y aires acondicionados, como los principales responsables en la destrucción del ozono de la estratosfera. Las moléculas de CFC no son muy polares y, por lo tanto, no se disuelven en la lluvia ni en los océanos. En cambio, ascienden a la estratosfera donde se exponen a la radiación ultravioleta proveniente del sol. En presencia de esta radiación, se disocian rápidamente y forman átomos de cloro que destruyen el ozono mediante numerosos mecanismos, uno de los cuales es

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2$$
$$ClO\cdot + \cdot O\cdot \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

Los átomos de O se producen cuando el ozono es descompuesto por la luz ultravioleta, como se describió con anterioridad. Obsérvese que la reacción neta, $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$, no involucra al cloro. Los átomos de cloro actúan como catalizadores regenerados en forma continua y por lo tanto, incluso una baja cantidad, puede provocar mucho daño.

La mayoría de las naciones firmó el Protocolo de Montreal de 1987 y las enmiendas agregadas en 1992, que exigieron dejar de producir en forma progresiva los CFC más peligrosos para 1996. La concentración de ozono en la estratosfera se mide mediante el NASA's Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS). A pesar de que las moléculas de CFC tardan años en difundir hacia la estratosfera, los datos del TOMS muestran que los niveles de compuestos que disminuyen el ozono están comenzando a descender en forma gradual. Se considera que si se sigue respetando el Protocolo de Montreal y no se producen erupciones volcánicas mayores (las cuales liberan polvo que acelera la destrucción del ozono), el agujero de ozono habrá comenzado a disminuir en tamaño para el año 2010.

Ejercicios relacionados: 13.55 y 13.87

Lecturas adicionales: C. Baird, *Environmental Chemistry* (Nueva York: W. H. Freeman and Company, 1999), pp. 17–84. P. J. Crutzen, "What is happening to our precious air," *Science Spectra*, vol. 14, 1998, pp. 22–31. R. Kerr, "A brighter outlook for good ozone," *Science*, vol. 297, 2002, pp. 1623–1624.

[1] En 1995, Crutzen, Molina y Rowland recibieron el premio Nobel en química "por su trabajo en química atmosférica, en particular en lo que respecta a la formación y la descomposición del ozono".

que desempeña el bromo en esta reacción es su reducción a Br^- en un paso, seguido en un segundo paso por la oxidación que vuelve a formar Br_2:

$$Br_2(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\ Br^-(aq) + 2\ H^+(aq) + O_2(g)$$
$$2\ Br^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Cuando se suman los dos pasos, se cancelan tanto el catalizador, Br_2, como el intermediario, Br^-, dejando a la ecuación global como la primera de las tres ecuaciones anteriores. De ese modo, a pesar de que las moléculas de Br_2 hayan participado en la reacción, no se consumen y pueden utilizarse una y otra vez.

Si bien un catalizador no aparece en la ecuación balanceada para una reacción, la concentración de un catalizador homogéneo sí aparece en la ley de velocidad. Por ejemplo, la reacción entre el ión triyoduro y el ión azida es muy lenta a menos que se encuentre presente un catalizador como el disulfuro de carbono:

$$I_3^-(aq) + 2\ N_3^-(aq) \xrightarrow{CS_2} 3\ I^-(aq) + 3\ N_2(g)$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

13.68 Determinar cuáles de las afirmaciones siguientes acerca de los catalizadores son ciertas. Si la afirmación es falsa, explicar por qué. (a) Un catalizador heterogéneo actúa mediante la unión de una o más de las moléculas que sufre la reacción a la superficie del catalizador. (b) Las enzimas son proteínas que se encuentran naturalmente y que actúan como un catalizador en los sistemas biológicos. (c) La constante de equilibrio para una reacción es mayor en la presencia de un catalizador. (d) Un catalizador cambia la vía de una reacción de una manera tal que la reacción se transforma en más exotérmica.

13.69 La ecuación de la velocidad de Michaelis–Menten para las reacciones enzimáticas de modo típico se escribe como la velocidad de formación del producto (ecuación [**19a**]). Esta ecuación implica que 1/*velocidad* (donde la *velocidad* es la velocidad de formación del producto) depende de modo lineal de la inversa de la concentración del sustrato [S]. Esta relación permite determinar K_M. Derivar esta ecuación y esbozar 1/*velocidad* en función de 1/[S]. Marcar los ejes, la ordenada en el origen y la pendiente con sus funciones correspondientes.

13.70 La constante de Michaelis–Menten (K_M) es un índice de la estabilidad de un complejo enzima–sustrato. ¿Una constante de Michaelis–Menten alta indica un complejo enzima–sustrato estable o inestable? Explique su razonamiento.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

13.71 (a) A partir de los datos siguientes (que son para la velocidad única), determinar la ley de velocidad y la constante de velocidad para la reacción $H_2SeO_3(aq) + 6\ I^-(aq) + 4\ H^+(aq) \rightarrow Se(s) + 2\ I_3^-(aq) + 3\ H_2O(l)$. Las concentraciones están en moles por litro.

$[H_2SeO_3]$	$[I^-]$	$[H^+]$	Velocidad ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
0,020	0,020	0,010	$8,0 \times 10^{-6}$
0,020	0,010	0,020	$4,0 \times 10^{-6}$
0,020	0,030	0,030	$2,4 \times 10^{-4}$
0,010	0,020	0,020	$1,6 \times 10^{-5}$

(b) Calcular la velocidad de la reacción cuando $[H_2SeO_3] = 0,030\ mol \cdot L^{-1}$, $[I^-] = 0,025\ mol \cdot L^{-1}$ y $[H^+] = 0,015\ mol \cdot L^{-1}$.

13.72 Los datos mostrados aquí fueron los obtenidos para la descomposición de A,

$$2\ A \rightarrow 4\ B + C$$

Tiempo (s)	[A](mmol·L^{-1})
0	2,57
400	1,50
800	0,87
1200	0,51
1600	0,30

(a) Mediante el uso de software para realizar gráficos estándar, como el que figura en la página Web para este libro, determinar si esta reacción con más probabilidad es de orden cero, primero o segundo con respecto a A. (b) Determinar la constante de velocidad *k* para esta reacción en la ley de velocidad para la descomposición de A.

13.73 (a) Para la reacción de segundo orden A→ B + C, la concentración de especies A disminuye de $0,040\ mmol \cdot L^{-1}$ a $0,0050\ mol \cdot L^{-1}$ en 12 h. ¿Cuál es la constante de velocidad? (b) En la reacción de segundo orden $EX_2 \rightarrow E + 2\ X$ cuando $[EX_2]_0 = 0,040\ mol \cdot L^{-1}$, la concentración de X aumenta a $0,070\ mol \cdot L^{-1}$ en 15 h. ¿Cuál es la constante de velocidad para la descomposición de EX_2?

13.74 La descomposición del peróxido de hidrógeno, $2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$, sigue una cinética de primer orden con respecto al H_2O_2 y tienen una $k = 0,0410\ min^{-1}$ en la ley de velocidad para la descomposición del H_2O_2. (a) Si la concentración inicial de H_2O_2 es $0,35\ mol \cdot L^{-1}$, ¿cuál es su concentración después de 10 min? (b) ¿Cuánto tiempo insumirá para que la concentración del H_2O_2 disminuya de $0,50\ mol \cdot L^{-1}$ a $0,10\ mol \cdot L^{-1}$? (c) ¿Cuánto tiempo se necesita para que la concentración del H_2O_2 disminuya un cuarto? (d) Calcular el tiempo necesario para que la concentración del H_2O_2 disminuya un 75%.

13.75 El mecanismo de la reacción A → B consiste en dos pasos, con la formación de un intermediario de reacción. En forma global, la reacción es exotérmica. (a) Esquematice el perfil de la reacción, marcando las energías de activación para cada paso y la entalpía global de la reacción. (b) Indique en el mismo diagrama el efecto de un catalizador en el primer paso de la reacción .

13.76 Una reacción exotérmica para la cual $\Delta H_r = -200\ kJ \cdot mol^{-1}$ tiene una energía de activación de 100, $kJ \cdot mol^{-1}$. Estimar la energía de activación para la reacción inversa. Para las estimaciones, las entalpías de la reacción pueden ser tratadas como energías.

13.77 Todos los procesos de desintegración radiactiva siguen la cinética de primer orden. La semivida del isótopo radiactivo tritio (^3H o T) es de 12,3 años. ¿Qué cantidad de una muestra de 25,0 mg de tritrio permanecerá después de 10,9 años?

13.78 Un mecanismo propuesto para la reacción $A + B + E \rightarrow D + X + Y$ es

$A + B \rightleftharpoons C + D \quad k_1, k_1'$

$C + E \rightarrow X + Y \quad k_2$

(a) Deducir una ley de velocidad para la formación de X. (Suponer que k_1, k_1', y k_2 son casi de la misma magnitud.) (b) Mostrar que, en el límite de un gran exceso de E, la ley de velocidad obtenida en la parte (a) es de segundo orden. (c) Explique desde el punto de vista físico por qué es razonable el resultado obtenido en la parte b).

13.79 La hidrólisis de la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) produce fructosa y glucosa:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(\text{glucosa, aq}) + C_6H_{12}O_6(\text{fructosa, aq})$$

Para esta reacción se proponen dos mecanismos.

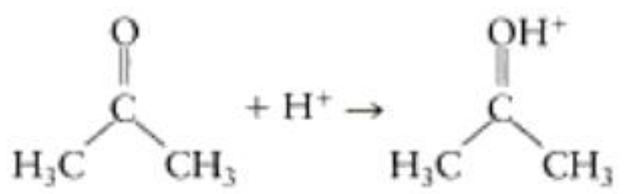
(i) $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (lenta)
$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$ (rápida)

(ii) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (lenta)

¿En qué condiciones pueden distinguirse estos dos mecanismos utilizando los datos cinéticos?

13.80 Las cetonas pueden reaccionar con ellas mismas en un proceso conocido como condensación aldólica. Aquí se muestra el mecanismo de esta reacción en solución ácida. Escribir la reacción global, identificar los intermediarios y determinar el papel del ión hidrógeno.

Paso 1



Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

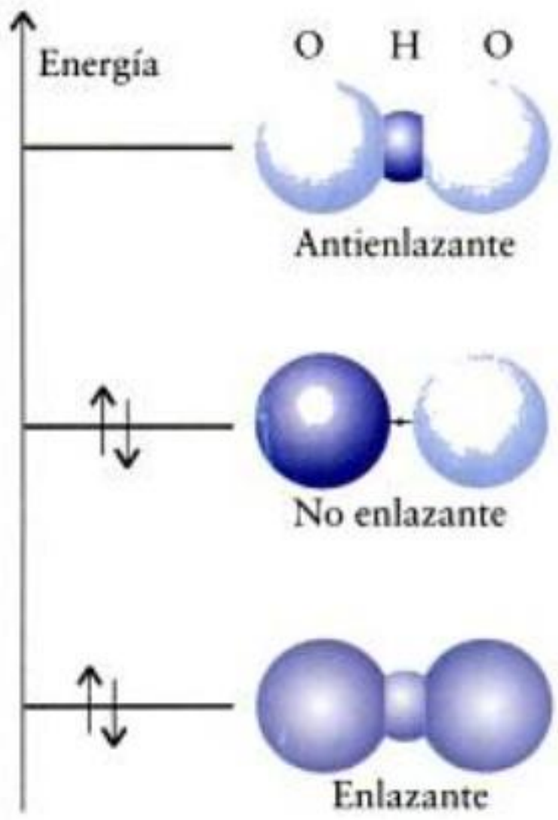


FIGURA 14.11 Esquema de niveles de energía de orbitales moleculares para un enlace de hidrógeno entre dos átomos de oxígeno. Cada átomo de oxigeno provee un orbital atómico y, junto con el orbital H1*s*, forman tres orbitales moleculares. Solo los orbitales moleculares enlazantes y no enlazantes están ocupados por los cuatro electrones (dos del enlace O—H y dos del par solitario del O).

covalente de sus enlaces con cationes. Sin embargo, la carga positiva simple del núcleo atómico de hidrógeno difícilmente puede lograr mantener el control sobre los dos electrones en el ión H^- y por lo tanto se pierden fácilmente. La baja energía necesaria para que un ión hidruro pierda un electrón hace que los hidruros iónicos sean agentes reductores muy poderosos y $E^\circ(H_2/H^-) = -2{,}25$ V. Este valor es similar al potencial estándar para el Na^+/Na ($E^\circ = -2{,}71$ V) y, al igual que el metal sodio, los iones del hidruro reaccionan con el agua tan pronto entran en contacto con ella:

$$NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

Debido a que esta reacción produce hidrógeno, los hidruros salinos son potencialmente útiles como fuentes transportables de combustible de hidrógeno.

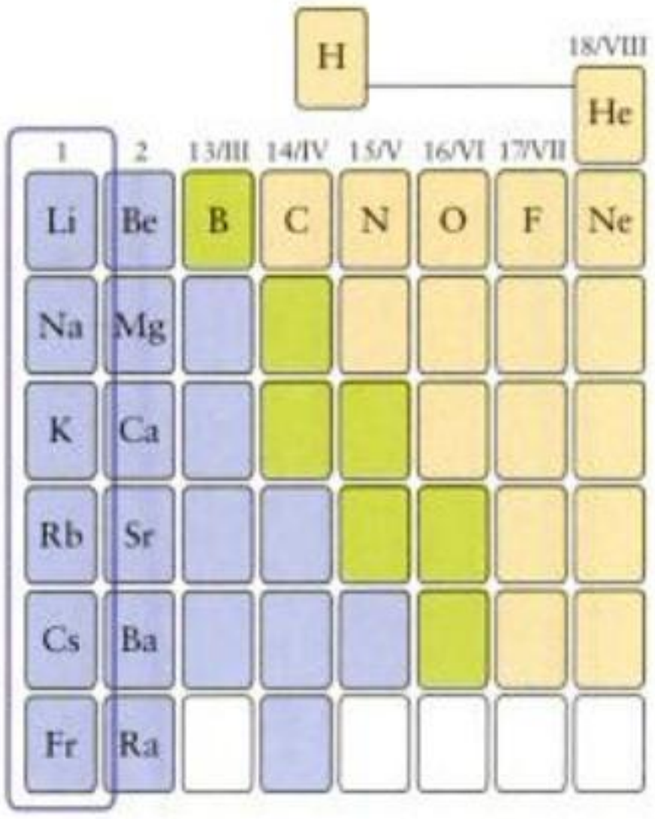
Los compuestos con un enlace entre el hidrógeno y el nitrógeno, el oxígeno o el flúor –elementos con átomos pequeños altamente electronegativos– participan en la fuerza intermolecular muy poderosa conocida como *enlace de hidrógeno* (sección 5.5). Un enlace de hidrógeno posee el 5% de la fuerza de un enlace covalente entre los mismos tipos de átomos. Por ejemplo, la entalpía del enlace H—O es de 463 kJ·mol^{-1}, mientras que la entalpía del enlace de hidrógeno O···H—O es de alrededor de 20 kJ·mol^{-1}. De la forma más simple en que se puede visualizar un enlace de hidrógeno es como una interacción coulómbica entre la carga parcial positiva de un átomo de hidrógeno y la carga parcial negativa de otro átomo como en $O^{\delta-}\cdots{}^{\delta+}H$—O. Una visión más refinada puede expresarse en términos de orbitales moleculares. Si se piensa a cada uno de los átomos de H y O de un enlace O···H—O como contribuyente a un orbital atómico, entonces a partir de estos tres orbitales atómicos se pueden construir tres orbitales moleculares: uno será principalmente enlazante, uno mayormente no enlazante y el tercero mayormente antienlazante (fig. 14.11). Hay cuatro electrones para acomodar: dos del enlace H—O original y dos del par solitario del otro átomo de O. Estos cuatro electrones ocupan los orbitales enlazantes y no enlazantes pero dejan vacío el orbital antienlazante. Como resultado, dependiendo del valor preciso de las energías, puede haber un carácter global enlazante neto, como se encuentra para las combinaciones atómicas que forman los enlaces hidrógeno.

AUTOEVALUACIÓN 14.2A ¿Qué compuestos binarios comunes del hidrógeno son poderosos agentes reductores?

[*Respuesta:* Los hidruros salinos (iónicos)]

AUTOEVALUACIÓN 14.2B ¿Cuáles son algunas de las propiedades del hidrógeno que permiten argumentar en contra de su clasificación como elemento del Grupo 1?

El ión hidruro tiene un radio grande y es altamente polarizable. Los hidruros son poderosos agentes reductores. El hidrógeno puede formar enlaces hidrógeno con pares de electrones en elementos altamente electronegativos.



GRUPO 1: METALES ALCALINOS

Los miembros del Grupo 1 se denominan *metales alcalinos*. Uno de los rasgos más notables del grupo es la estrecha similitud de las propiedades químicas de estos elementos. No obstante, hay diferencias y la sutileza de algunas de estas diferencias es la base de la propiedad más sutil de la materia: la conciencia. Nuestro pensamiento, que se basa en la transmisión de señales a lo largo de las neuronas, se logra por la acción concertada de los iones de sodio y potasio y su migración cuidadosamente regulada a través de las membranas. Por lo tanto, incluso para aprender acerca del sodio y el potasio, es necesario hacer uso de ellos en nuestro cerebro.

Como en el estudio del hidrógeno, en esta sección se examinan las propiedades de los metales alcalinos en el contexto de la tabla periódica y haciendo foco en aplicaciones importantes de los elementos y compuestos seleccionados. La configuración electrónica de valencia de los metales alcalinos es ns^1, donde n es el número de periodo. Sus propiedades físicas y químicas están dominadas por la facilidad con la cual puede removerse el único electrón de valencia (cuadro 14.3).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

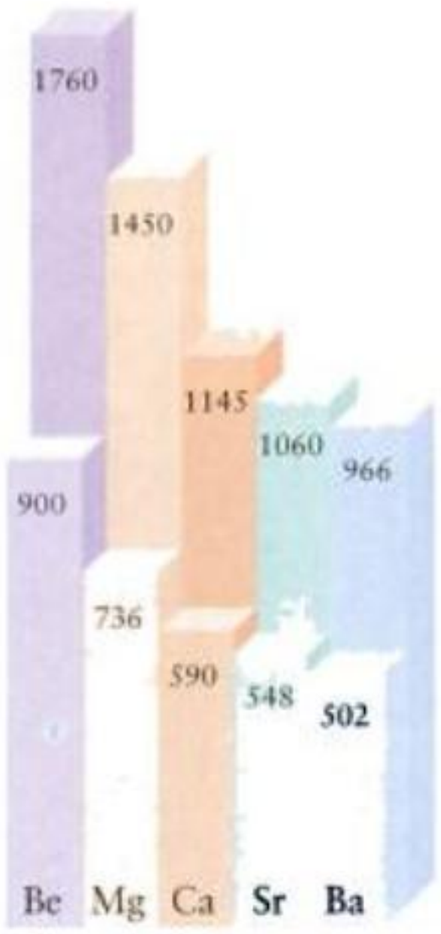


FIGURA 14.19 Primeras (fila delantera) y segundas (fila trasera) energías de ionización (en kilojoules por mol) de los elementos del Grupo 2. Aunque las segundas energías de ionización son mayores que las primeras, no son tan enormes y se pierden ambos electrones de valencia en cada átomo en todos los compuestos de estos elementos.

CUADRO 14.4 Elementos del Grupo 2

Configuración de valencia: ns^2
Forma normal:* metales gris–plateados, blandos

Z	Nombre	Símbolo	Masa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)
4	berilio	Be	9,01	1285	2470	1,85
12	magnesio	Mg	24,31	650	1100	1,74
20	calcio	Ca	40,08	840	1490	1,53
38	estroncio	Sr	87,62	770	1380	2,58
56	bario	Ba	137,33	710	1640	3,59
88	radio	Ra	(226)	700	1500	5,00

* *Forma normal* significa el estado y apariencia del elemento a 25 °C y 1 atm.

14.8 Los elementos del Grupo 2

La configuración electrónica de valencia de los átomos de los elementos del Grupo 2 es ns^2. La segunda energía de ionización es lo suficientemente baja para ser recuperada de la entalpía de red (fig. 14.19). Por lo tanto, los elementos del Grupo 2 se presentan con un número de oxidación +2, como el catión M^{2+}, en todos sus compuestos. A excepción de una tendencia hacia el carácter no metálico en el berilio, los elementos tienen todas las características químicas de los metales, como la formación de óxidos básicos e hidróxidos.

Todos los elementos del Grupo 2 son demasiado reactivos para que estén en estado no combinado en la naturaleza (fig. 14.20). En su lugar, por lo general se los encuentra en compuestos en forma de cationes doblemente cargados. El elemento berilio aparece principalmente como *berilo*, $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, a veces en cristales tan grandes que pesan varias toneladas. La piedra preciosa *esmeralda* es una forma de berilo; su color verde se debe a los iones Cr^{3+} presentes como impurezas (fig. 14.21). El magnesio se presenta en el agua marina y como el mineral *dolomita*, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. El calcio también se presenta como $CaCO_3$ en depósitos comprimidos de conchas marinas de antiguos organismos marinos y exoesqueletos de pequeños organismos unicelulares; estos depósitos incluyen la *piedra caliza*, la *calcita*, y el *yeso* (una variedad más blanda de carbonato de calcio).

El berilio se obtiene mediante reducción electrolítica de cloruro de berilio fundido. La baja densidad del elemento lo hace útil para la construcción de misiles y satélites. El berilio también se utiliza como ventana para los tubos de rayos X: debido a que los átomos de Be tienen tan pocos electrones, las láminas delgadas del metal son transparentes a los rayos X y permiten que los rayos pasen. El berilio se añade en pequeñas cantidades al cobre: los pequeños átomos de Be sujetan los átomos de Cu entre sí en una aleación intersticial que es más

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

FIGURA 14.20 Elementos del Grupo 2: (a) berilio; (b) magnesio; (c) calcio; (d) estroncio y (e) bario. Los cuatro elementos centrales del grupo (del magnesio al bario) fueron descubiertos por Humphry Davy en un mismo año (1808). Los dos elementos externos fueron descubiertos después: el berilio en 1828 (por Friedrich Wöhler) y el radio (que aquí no se muestra) en 1898 (por Pierre y Marie Curie).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

FIGURA 14.23 Microfotografía electrónica de la superficie de la argamasa (mortero), que muestra el crecimiento de diminutos cristales entrelazados a medida que el dióxido de carbono reacciona con el óxido de calcio y la sílice.

interactúan con sus vecinos. El *concreto* es un material de construcción fuerte que consiste en un adherente y un material de relleno. El material de relleno generalmente es grava, pero a veces se agrega un polímero o gránulos de vermiculita para bajar la densidad. El adherente es *cemento*, generalmente *cemento Portland*, que se fabrica calcinando en un horno una mezcla de piedra caliza triturada, arcilla, esquisto, arena y óxidos como el mineral de hierro. Los gránulos duros resultantes, el "clinker", son una mezcla principalmente de óxido de calcio, silicatos de calcio, y silicatos de calcio y aluminio. Estos gránulos son molidos con *yeso*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, hasta formar un polvo que se convierte en una masa dura cuando se lo mezcla con agua. El agua reacciona con la mezcla para producir hidratos e hidróxidos que unen las sales entre sí para formar una red tridimensional. La *argamasa* (mortero) consiste en alrededor de una parte de cemento y tres partes de arena (principalmente dióxido de silicio, SiO_2). Fragua en una masa dura a medida que la cal reacciona con el dióxido de carbono del aire para formar el carbonato (fig. 14.23).

El calcio también se encuentra en los componentes estructurales rígidos de los organismos vivos, ya sea como carbonato de calcio de las conchas de los crustáceos o el fosfato de calcio del hueso. En el cuerpo humano adulto hay alrededor de un kilogramo de calcio principalmente en forma de fosfato de calcio insoluble, pero también como iones Ca^{2+} en otros líquidos dentro de nuestras células. El calcio en el hueso recién formado se encuentra en equilibrio dinámico con los iones calcio en los líquidos del cuerpo, y por lo tanto, el calcio debe ser parte de nuestra dieta diaria para mantener la resistencia ósea.

El esmalte de los dientes es *hidroxiapatita*, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Las caries de los dientes comienzan cuando los ácidos atacan el esmalte:

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4\,H_3O^+(aq) \longrightarrow 5\,Ca^{2+}(aq) + 3\,HPO_4^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l)$$

Los principales agentes promotores de las caries de los dientes son los ácidos carboxílicos producidos cuando las bacterias actúan sobre los restos de comida. Se forma un recubrimiento más resistente cuando los iones OH^- en la apatita son reemplazados por iones F^-. El mineral resultante se denomina *fluoroapatita*:

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + F^-(aq) \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3F(s) + OH^-(aq)$$

Actualmente la adición de iones fluoruro al suministro de agua doméstica está ampliamente generalizada (en forma de NaF) y ha dado como resultado un descenso drástico de las caries. También se recomiendan las pastas fluoradas, que contienen fluoruro de estaño(II) o monofluorofosfato de sodio (MFP, Na_2FPO_3), para fortalecer el esmalte dental.

AUTOEVALUACIÓN 14.4A Explique por qué los compuestos de berilio tienen características covalentes.

[***Respuesta:*** El pequeño tamaño y la carga alta del ión berilio lo hacen altamente polarizante.]

AUTOEVALUACIÓN 14.4B Explique por qué los compuestos de calcio son tan buenos para la construcción.

Los compuestos de calcio son comunes en los materiales estructurales debido a que los pequeños iones Ca^{2+} altamente cargados dan como resultado estructuras rígidas.

GRUPO 13/III: FAMILIA DEL BORO

Ahora, al desplazarnos hacia el bloque *p* de la tabla periódica encontramos el complejo pero fascinante mundo de los no metales. Aquí, cerca del centro de la tabla periódica, se encuentran propiedades extrañas, debido a que los elementos no son tan electropositivos como para perder electrones fácilmente ni tan electronegativos como para ganarlos fácilmente.

El Grupo 13/III es el primer grupo del bloque *p*. Sus miembros tienen una configuración electrónica ns^2np^1 (cuadro 14.5) y por lo tanto se espera un número de oxidación máximo de +3. Los números de oxidación de B y Al son +3 en casi todos sus compuestos. Sin embargo, es más probable que los elementos más pesados en el grupo mantengan sus electrones *s* (el efecto del par inerte, sección 1.18); por lo tanto, el número de oxidación +1 se vuelve cada vez más importante a medida que se desciende por el grupo y los compuestos de talio(I) son tan comunes como los compuestos de talio(III). Se centrará la atención sobre los dos miembros más importantes del grupo, el boro y el aluminio.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

CUADRO 14.6 Elementos del Grupo 14/IV

Configuración de valencia: ns^2np^2

Z	Nombre	Símbolo	Masa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	Forma normal *
6	carbono	C	12,01	3370s†	—	1,9–2,3 3,2–3,5	no metal negro (grafito) no metal transparente (diamante) no metal naranja (fulerita)
14	silicio	Si	28,09	1410	2620	2,33	metaloide gris
32	germanio	Ge	72,61	937	2830	5,32	metaloide blanco grisáceo
50	estaño	Sn	118,71	232	2720	7,29	metal blanco lustroso
82	plomo	Pb	207,2	328	1760	11,34	metal blanco azulado lustroso

* *Forma normal* significa el estado y apariencia del elemento a 25 °C y 1 atm.
† El símbolo denota que el elemento se sublima

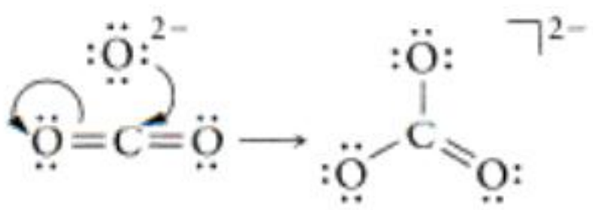
lentes con los compuestos no metálicos y compuestos iónicos con los metales. Los óxidos de carbono y silicio son ácidos. El germanio es un metaloide típico en cuanto a que exhibe propiedades metálicas o no metálicas de acuerdo con los otros elementos presentes en el compuesto. El estaño y aún más el plomo tienen propiedades metálicas definidas. Sin embargo, aunque el estaño se clasifica como un metal, no está lejos de los metaloides en la tabla periódica, y tiene algunas propiedades anfotéricas. Por ejemplo, el estaño reacciona tanto con ácido clorhídrico concentrado como con álcali caliente:

$$Sn(s) + 2\ H_3O^+(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

$$Sn(s) + 2\ OH^-(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Sn(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$$

Debido a que el carbono se ubica a la cabeza de su grupo, se espera que difiera de los otros miembros del grupo. De hecho, las diferencias son más pronunciadas en el Grupo 14/IV que en cualquier otro lugar de la tabla periódica. Algunas de las diferencias entre el carbono y el silicio proceden del radio atómico más pequeño del carbono, el cual explica la gran frecuencia de los enlaces dobles C=C y C=O con relación a la rareza de los enlaces Si=Si y Si=O. Los átomos de silicio son demasiado grandes para la superposición lado a lado de los orbitales *p* necesaria para que se formen enlaces π entre ellos. El dióxido de carbono, que consiste en moléculas discretas de O=C=O, es un gas que exhalamos. El dióxido de silicio (sílice), que consiste en redes de grupos —O—Si—O—, es un mineral sobre el cual vivimos.

Los compuestos de silicio pueden actuar como ácidos de Lewis, mientras que los compuestos de carbono generalmente no. Debido a que un átomo de silicio es mayor que un átomo de carbono y puede expandir su capa de valencia utilizando sus orbitales *d*, puede acomodar el par solitario de una base de Lewis en ataque. Un átomo de carbono es menor y no tiene orbitales *d* disponibles; por lo cual, en general, no puede actuar como un ácido de Lewis. Una excepción a este comportamiento se da cuando el átomo de carbono tiene múltiples enlaces, ya que entonces un enlace π puede dar paso a la formación de un enlace σ, como en la reacción entre CO_2 y O^{2-} para formar CO_3^{2-}:



La configuración electrónica de valencia es ns^2np^2 para todos los miembros del grupo. Los cuatro electrones tienen aproximadamente la misma disponibilidad para el enlace en los elementos más livianos, y el carbono y el silicio se caracterizan por su capacidad para formar cuatro enlaces covalentes. Sin embargo al descender en el grupo, la diferencia de energía entre los orbitales *s* y *p* se incrementa y los electrones *s* se vuelven progresivamente menos disponibles para el enlace; de hecho, el número de oxidación más común para el plomo es +2.

El carbono es el único miembro del grupo 14/IV que por lo general forma enlaces múltiples consigo mismo; los átomos de silicio enlazados de forma simple pueden actuar como ácidos de Lewis porque un átomo de silicio puede expandir su capa de valencia.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

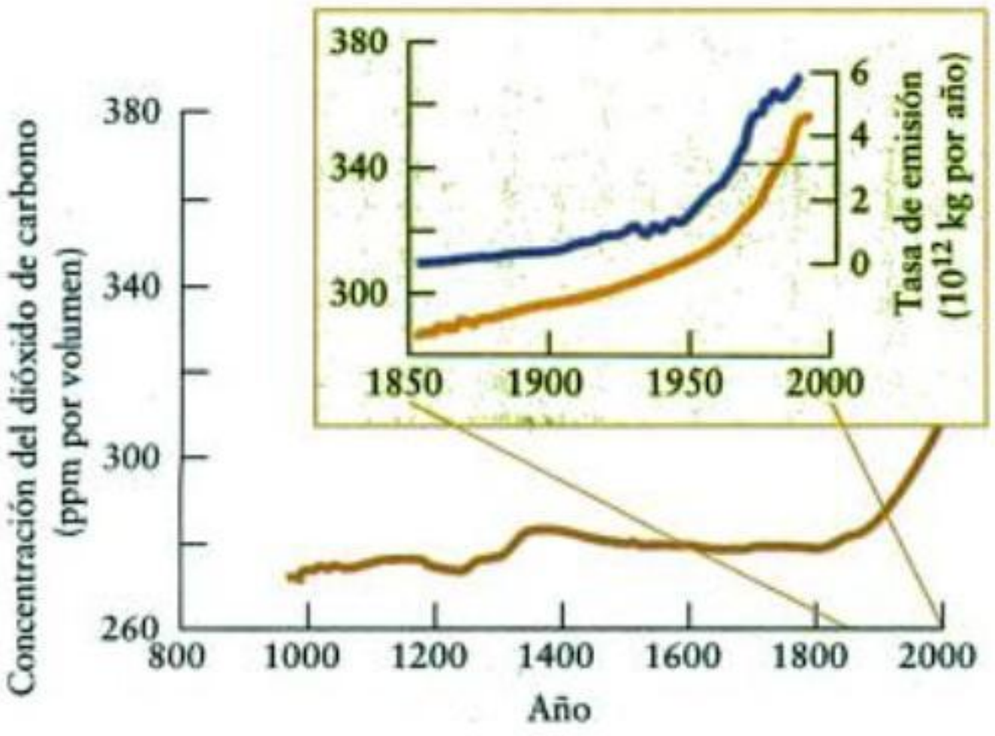
preocupación ampliamente difundida y bien fundada de que un incremento del dióxido de carbono atmosférico debido a la combustión de combustibles fósiles contribuye al calentamiento global (recuadro 14.2).

El dióxido de carbono es el anhídrido ácido del ácido carbónico, H_2CO_3, que se forma cuando el gas se disuelve en agua. Sin embargo, no todas las moléculas disueltas reaccionan para formar el ácido y una solución de dióxido de carbono en agua es una mezcla en equilibrio de CO_2, H_2CO_3, HCO_3^- y una muy pequeña cantidad de CO_3^{2-}. Las bebidas carbonatadas se fabrican utilizando presiones parciales de CO_2 elevadas para producir altas concentraciones de dióxido de carbono en agua. Cuando se reduce la presión parcial del CO_2 al destapar una botella o quitar el sello, el equilibrio se desplaza del H_2CO_3 hacia el CO_2 y el líquido hace efervescencia:

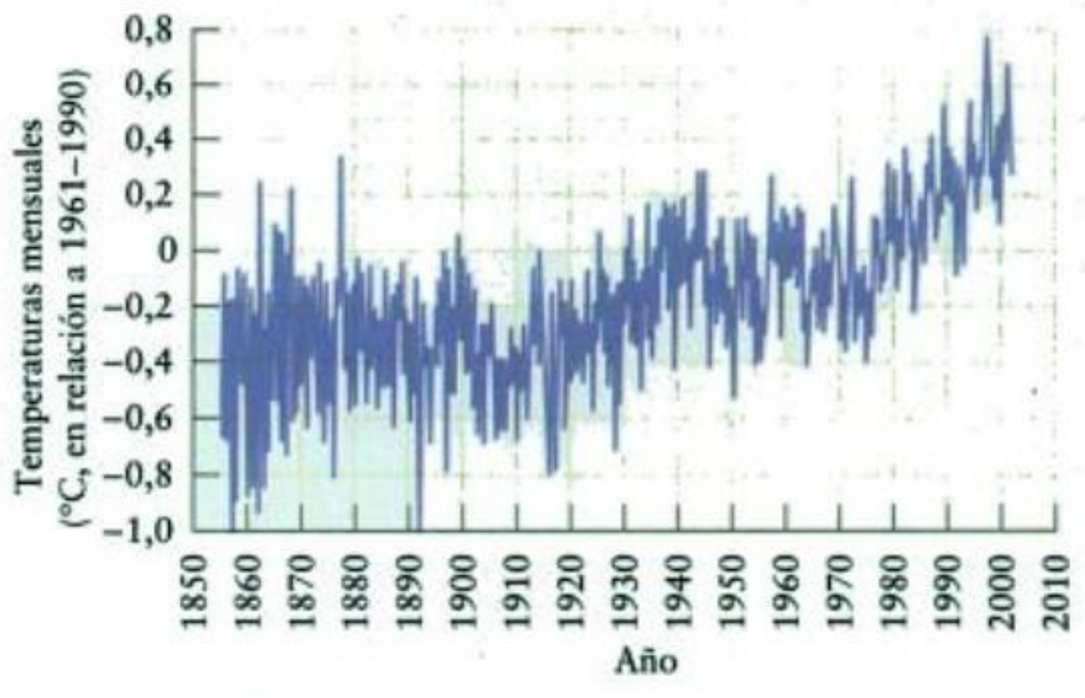
$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$$

estudiando estos cambios en la atmósfera y los cambios climáticos que probablemente resultarán. La mejor estimación del IPCC del 2001 fue que, para el año 2100, la Tierra sufrirá un incremento en la temperatura de 3 °C, con un incremento del nivel del mar de cerca de 0,5 m. Un incremento de 3 °C puede no parecer mucho. Sin embargo, la temperatura durante la última glaciación fue solamente 6 °C menor a la actual. Más aún, es probable que la *tasa* de cambio de temperatura sea más rápida que en cualquier otro momento de los últimos 10 000 años. Los cambios climáticos rápidos pueden tener efectos perjudiciales sobre muchos ecosistemas terrestres.

Las proyecciones hechas por computadora de la concentración de CO_2 atmosférico para los próximos 200 años predicen incrementos en escalada en la concentración del CO_2. Los sistemas naturales de la Tierra absorben solo alrededor de la mitad del CO_2 liberado por los seres humanos. La otra mitad incrementa la concentración del CO_2 en la atmósfera en aproximadamente 1,5 ppmv por año. De estos dos hechos se pueden extraer dos conclusiones. Primero, inclusive si las emisiones de CO_2 se redujeran al nivel emitido en 1990 y se mantuvieran constantes a ese nivel, la concentración de CO_2 en la atmósfera continuaría incrementándose a casi 1,54 ppmv por año durante el siguiente siglo. Segundo, para mantener el CO_2 en su concentración actual de 360 ppmv, tendríamos que reducir inmediatamente el consumo de combustible fósil en aproximadamente un 50%.



Concentración del dióxido de carbono en la atmósfera durante los últimos 1000 años como se determinó a partir de las mediciones de las partes centrales de muestras de hielo. La línea azul muestra la emisión del CO_2.



Cambio promedio en la temperatura de la superficie de la Tierra desde 1855 hasta 2002 comparado con la temperatura promedio durante 1961-1990.

Las alternativas a los combustibles fósiles, como el hidrógeno, se exploran en el recuadro 6.2 y la sección 14.3. El carbón, que es principalmente carbono, puede ser convertido en combustible con una proporción de carbono menor. Su conversión en metano, CH_4, por ejemplo, reduciría las emisiones de CO_2 por unidad de energía. También se puede trabajar con la naturaleza acelerando la incorporación de carbono mediante los procesos naturales del ciclo del carbono. Por ejemplo, una solución propuesta es bombear los escapes de CO_2 en lo profundo del océano, donde se disolvería para formar ácido carbónico e iones hidrogenocarbonato. El dióxido de carbono también puede removerse de los escapes de gases de las centrales eléctricas haciendo pasar los escapes a través de lechadas acuosas de silicato de calcio para producir productos sólidos inofensivos:

$$2\,CO_2(g) + H_2O(l) + CaSiO_3(s) \longrightarrow SiO_2(s) + Ca(HCO_3)_2(s)$$

Ejercicios relacionados: 14-103 – 14-105

Lecturas adicionales: M. Hoffert et al., "Advanced technology paths to global climate stability: Energy for a greenhouse planet", *Science*, vol. 298, 2002, pp. 981-987. J. Houghton, *Global Warming: The Complete Briefing* (New York: Cambridge University Press, 1997). F. W. Zwiers y A. J. Weaver, "The causes of 20th century warming", *Science*, vol. 290, 2000, pp. 2081-2083. The United Status Environmental Protection Agency of Global Warming Wb site: http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

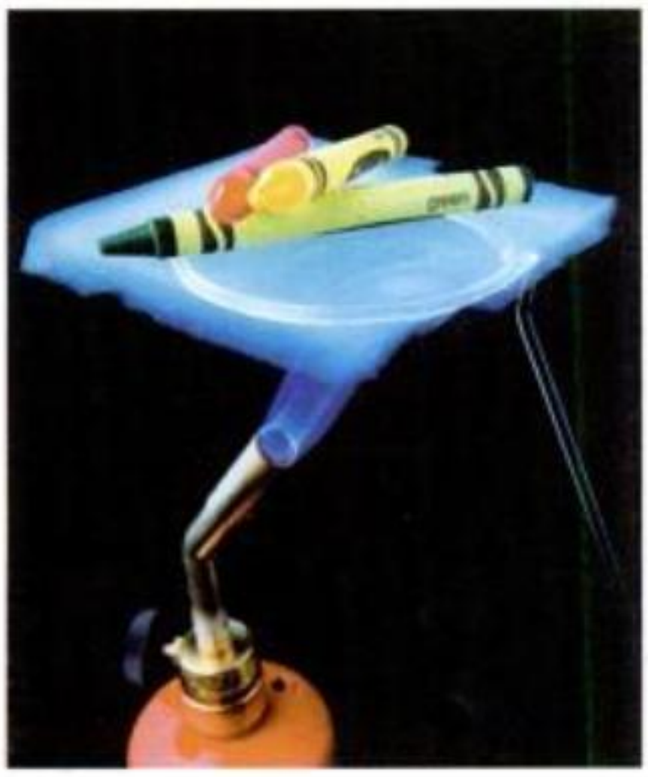


FIGURA 14.47 Un aerogel es una espuma cerámica. Su baja densidad y baja conductividad térmica, combinada con una gran resistencia, la hacen un material aislante ideal. Aquí una delgada pieza protege tres crayones de cera del calor de la llama. Los aerogeles se utilizaron para aislar el Explorador de Marte.

gránulos que forma en la dispersión se comprimen en un molde y se *sintetizan* (se los calienta a alta temperatura hasta que se endurecen). Se conocen formas de óxido de aluminio de un solo cristal y zafiros de un solo cristal, cuyo color proviene de las impurezas de hierro y titanio, para aplicaciones especializadas como microscopios acústicos y ventanas de alta resistencia en misiles rastreadores de calor.

El reto presentado por el corindón y por la mayoría de las otras cerámicas es encontrar una forma de superar su fragilidad. Un método utilizado con algunas cerámicas de dióxido de silicio es el *proceso sol-gel*. En este proceso, se disuelve un compuesto de silicio orgánico en agua y se polimeriza en una estructura de red. Se forman muchos enlaces cruzados cuando se forma el gel. Estos enlaces cruzados forman una matriz rígida y fuerte que tiene pocas rajaduras pequeñas, las cuales pueden iniciar la ruptura de cerámicas frágiles. Si se extrae el solvente a altas temperaturas y bajas presiones se forma un *aerogel*, una espuma sólida sintética que tiene aproximadamente la misma densidad del aire, pero que es un buen aislante (fig. 14.47).

Otro medio de fortalecer los cerámicos es crear un material *compuesto*. A lo largo y ancho del material cerámico se distribuyen escamas de materiales duros y resistentes como el diboruro de titanio, TiB_2. Incluso si se formara una rajadura, sería incapaz de propagarse más allá de la primera escama que encontrase.

La estabilidad de los materiales cerámicos a altas temperaturas los hizo útiles como revestimiento de hornos y despertó el interés en los motores cerámicos de automóviles, que podrían soportar el sobrecalentamiento. Actualmente, un automóvil común contiene alrededor de 35 kg de materiales cerámicos como las bujías, censores de presión y vibración, revestimiento de frenos, convertidores catalíticos y aislamiento térmico y eléctrico. Algunas pilas de combustible utilizan un electrolito sólido poroso como la circonia, ZrO_2, que contiene una pequeña cantidad de óxido de calcio. Es un aislante eléctrico y por lo tanto los electrones no fluyen a través de él, pero los iones óxido sí lo hacen.

Algunos cerámicos tienen propiedades eléctricas que los hacen útiles como censores, interruptores o dispositivos de almacenamiento. Los cerámicos *piezoeléctricos* se expanden o contraen en respuesta a la aplicación de un voltaje. Los cerámicos *electro ópticos* refractan o transmiten luz en respuesta a la aplicación de un voltaje. En consecuencia, pueden almacenar información en computadoras y actuar como filtros de luz y moduladores láser.

Las cerámicas son materiales inorgánicos que han sido endurecidos por calentamiento.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

- ❑ 1 Predecir y explicar tendencias en las propiedades y fórmulas de los elementos principales del grupo.
- ❑ 2 Describir los nombres, propiedades y reacciones de los principales compuestos del hidrógeno y de los elementos de los periodo 1 al 3 en los Grupos 1, 2, 13/III y 14/IV.
- ❑ 3 Describir y escribir ecuaciones balanceadas para las principales reacciones utilizadas para producir hidrógeno y los elementos del Periodo 1 al 3 en los Grupos 1, 2, 13/III y 14/IV.
- ❑ 4 Describir los principales usos del hidrógeno, sodio, potasio, berilio, magnesio, boro, aluminio, carbono y silicio.
- ❑ 5 Describir las reacciones de los metales alcalinos con agua y con no metales.
- ❑ 6 Distinguir los alótropos del carbono por sus estructuras y mostrar cómo sus estructuras afectan sus propiedades.
- ❑ 7 Explicar las diferencias en la reactividad entre los compuestos de carbono y los de silicio.
- ❑ 8 Distinguir las principales estructuras de silicato y describir sus propiedades.
- ❑ 9 Describir la naturaleza y las propiedades de vidrios y cerámicas.

EJERCICIOS

Tendencias periódicas

Estos ejercicios son una revisión de los principios cubiertos en el capítulo 1. Véanse también los ejercicios 1.77 – 1.90.

14.1 Enuncie cuál átomo de cada uno de los siguientes pares es más grande: (a) carbono, oxígeno; (b) litio, berilio; (c) indio, telurio; (d) bromo, yodo.

14.2 Enuncie cuál átomo de cada uno de los siguientes pares es más grande: (a) talio, plomo; (b) arsénico, bismuto; (c) germanio, estaño; (d) aluminio, boro.

14.3 Enuncie cuál átomo de los siguientes pares es más electronegativo: (a) azufre, fósforo; (b) selenio, telurio; (c) sodio, cesio; (d) silicio, oxígeno.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

15

LOS ELEMENTOS: *los últimos cuatro grupos principales*

GRUPO 15/V: LA FAMILIA DEL NITRÓGENO
15.1 Los elementos del Grupo 15/V
15.2 Compuestos con hidrógeno y halógenos
15.3 Óxidos y oxácidos del nitrógeno
15.4 Óxidos y oxácidos del fósforo

GRUPO 16/VI: LA FAMILIA DEL OXÍGENO
15.5 Los elementos del Grupo 16/VI
15.6 Compuestos con hidrógeno
15.7 Óxidos y oxácidos del azufre
15.8 Haluros de azufre

GRUPO 17/VII: LOS HALÓGENOS
15.9 Los elementos del Grupo 17/VII
15.10 Compuestos de los halógenos

GRUPO 18/VIII: LOS GASES NOBLES
15.11 Los elementos del Grupo 18/VIII
15.12 Compuestos de los gases nobles

IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES
15.13 Materiales blandos: coloides, geles y biomateriales
15.14 Fósforos y otros materiales luminiscentes

¿Cuáles son las ideas principales? Como en el capítulo 14, la idea central es que los elementos muestran una periodicidad en sus propiedades físicas, con carácter no metálico que se vuelve más pronunciado hacia la derecha de la tabla periódica.

¿Por qué necesitamos saber esto? Los elementos en los últimos cuatro grupos de la tabla periódica ilustran la rica variedad de las propiedades de los no metales y, en consecuencia, demuestran muchos de los principios de la química. Algunos de estos elementos son indispensables para la vida, como el nitrógeno de las proteínas, el oxígeno del aire y el fósforo de nuestros huesos; por lo tanto el conocimiento de sus propiedades ayuda a entender los sistemas vivos. Muchos de estos elementos son también centrales en los materiales que sustentan la base de las tecnologías emergentes tales como la superconductividad y monitores de ordenadores.

¿Qué conocimientos previos necesitamos? Los prerrequisitos para este capítulo son esencialmente los mismos que para el capítulo 14. Sería una buena idea repasar la sección de las tendencias periódicas al inicio de ese capítulo. Debido a que los no metales forman compuestos moleculares, también podría ser útil repasar los enlaces covalentes en los capítulos 2 y 3. Las propiedades masivas de los materiales no metálicos dependen de las fuerzas intermoleculares (secciones 5.1-5.5).

En la próxima respiración que haga, casi todos los átomos que usted inhale serán de elementos en los cuatros grupos finales de la tabla periódica. Con la excepción de los gases que contienen carbono e hidrógeno, el aire está formado casi enteramente por elementos de esta parte del bloque *p*, algunos como elementos y otros como compuestos. Los elementos del bloque *p* están presentes en la mayoría de los compuestos necesarios para la vida. También son utilizados para crear materiales útiles y fascinantes, tales como superconductores, materiales electroluminiscentes que brillan cuando son excitados por una corriente eléctrica y cerámicos de alto rendimiento.

Se puede entender el rango amplio de propiedades de los elementos de los Grupos 15/V al 18/VIII considerando sus estructuras atómicas. Hacia el extremo derecho de la tabla periódica, las configuraciones electrónicas están solo a unos pocos electrones de un nivel cerrado, la configuración de los gases nobles, y la carga nuclear efectiva es alta. Como resultado, la química de los elementos está dominada por sus energías de ionización altas y –a parte de los gases nobles– sus electronegatividades altas. Cuando los elementos en esta parte de la tabla periódica forman compuestos con otros no metales, lo hacen compartiendo electrones para formar enlaces covalentes. El carácter metálico se incrementa al descender por cada grupo, pero el único elemento en esta región considerado metálico es el bismuto, en la parte inferior del Grupo 15/V. El arsénico, el antimonio, el telurio y el polonio son metaloides.

La estructura general de este capítulo es la misma que la del capítulo 14. Trabajamos sistemáticamente a través de los elementos de los grupos principales. Como en el capítulo 14, se destacan las tendencias periódicas, la obtención de los elementos, y las propiedades y aplicaciones de los elementos y sus compuestos importantes.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

El sabor picante del cloruro de amonio caliente era conocido en la antigüedad por los amonianos, los adoradores del dios egipcio Ammon.

Las sales de amoníaco se descomponen cuando se las calienta:

$$(NH_4)_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

El penetrante olor del carbonato de amonio en descomposición en un tiempo lo convirtió en una efectiva "sal odorífica", un estimulante utilizado para reanimar a las personas que se habían desmayado.

El catión amonio de una sal de amonio puede ser oxidado por un anión con carácter oxidante, como el nitrato. Los productos dependen de la temperatura de la reacción:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{250\ °C} N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

$$2\ NH_4NO_3(s) \xrightarrow{>300\ °C} 2\ N_2(g) + O_2(g) + 4\ H_2O(g)$$

La violencia explosiva de la segunda reacción es la razón de que el nitrato de amonio sea utilizado como componente de la dinamita. El nitrato de amonio tiene un alto contenido de nitrógeno (33,5% de masa) y es altamente soluble en agua. Estas características lo hacen atractivo como fertilizante, que es su principal uso.

La hidracina, NH_2NH_2, es un líquido incoloro aceitoso. Se lo prepara mediante una suave oxidación de amoníaco con solución alcalina de hipoclorito:

$$2\ NH_3(aq) + ClO^-(aq) \xrightarrow{\text{álcali acuoso}} N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Sus propiedades físicas son muy similares a las del agua; por ejemplo, su punto de fusión es de 1,5 °C y su punto de ebullición es de 113 °C. Sin embargo, sus propiedades químicas son muy diferentes. Es peligrosamente explosivo y normalmente se lo almacena y utiliza en solución acuosa. La hidracina se emplea como combustible de cohetes y para eliminar el oxígeno corrosivo disuelto en el agua utilizada en hornos de vapor de alta presión y temperatura:

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

El nitrógeno tiene un número de oxidación +3 en los haluros de nitrógeno altamente reactivos. El trifluoruro de nitrógeno, NF_3, es el haluro más estable; no reacciona con el agua. Sin embargo, el NCl_3 reacciona con el agua, formando amoníaco y ácido hipocloroso. El triyoduro de nitrógeno, NI_3, conocido solo en combinación con amoníaco como "amoniato" (el análogo de un hidrato) es tan inestable que se descompone explosivamente cuando se lo toca suavemente.

Los nitruros son sólidos que contiene el ión nitruro, N^{3-}. Los nitruros son estables solo con cationes pequeños como el litio o el magnesio. El nitruro de magnesio, Mg_3N_2, se forma junto con el óxido cuando se quema magnesio en aire (fig. 15.5):

$$3\ Mg(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2(s)$$

El nitruro de magnesio, al igual que todos los nitruros, se disuelve en agua produciendo amoníaco y el hidróxido correspondiente:

$$Mg_3N_2(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 3\ Mg(OH)_2(s) + 2\ NH_3(g)$$

En esta reacción, el ión nitruro actúa como base fuerte, aceptando protones del agua para formar amoníaco.

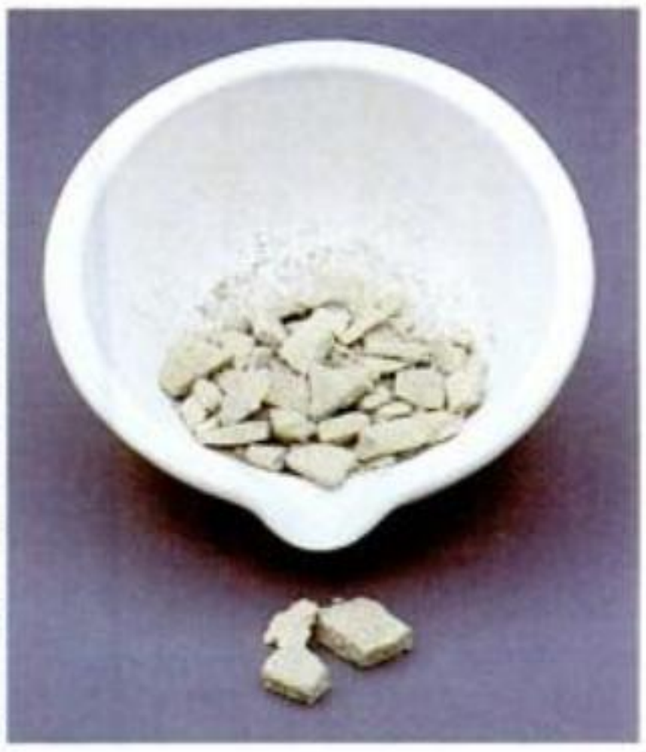
El ión azida es un anión poliatómico del nitrógeno altamente reactivo, N_3^-. Su sal más común, la azida de sodio, NaN_3, se prepara a partir del óxido de dinitrógeno y amida de sodio fundida:

$$N_2O(g) + 2\ NaNH_2(l) \xrightarrow{175\ °C} NaN_3(l) + NaOH(l) + NH_3(g)$$

La azida de sodio, al igual que la mayoría de las sales de azida, es sensible a los golpes. Se la utiliza en las bolsas de aire de los automóviles, donde se descompone en sodio elemental y nitrógeno cuando se detona (véase la sección 4.10):

$$2\ NaN_3(s) \longrightarrow 2\ Na(s) + 3\ N_2(g)$$

El ión azida es una base débil y acepta un protón para formar su ácido conjugado, ácido hidrazoico, HN_3. El ácido hidrazoico es un ácido débil similar en fuerza al ácido acético.



Video: Figure 15.5 Reaction of magnesium and nitrogen

FIGURA 15.5 Esta muestra de nitruro de magnesio se formó al quemar magnesio en una atmósfera de nitrógeno. Cuando el magnesio se consume en aire, el producto es el óxido al igual que el nitruro.

Enlace multimedia

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

FIGURA 15.11 Una colección de metales de azufre. De izquierda a derecha: galena, PbS; cinabrio, HgS; pirita, FeS_2; esfalerita ZnS. La pirita tiene un color dorado lustroso y con frecuencia se lo confunde con el oro; por ello también se la conoce como oro de los tontos. El oro y el oro de los tontos se distinguen rápidamente por sus densidades.

enlaces S—H no participan en puentes de hidrógeno; como resultado, el H_2S es un gas, mientras que el H_2O es un líquido, a pesar del menor número de electrones y por ende de fuerzas de London más débiles. El azufre también tiene tendencias más débiles a formar enlaces múltiples, tendiendo a formar enlaces simples adicionales con tantos como otros seis átomos y utilizando sus orbitales *d* para hacerlo.

El azufre tiene una notable capacidad para **encadenarse**, o formar cadenas de átomos. La capacidad del oxígeno para formar cadenas es muy limitada, y los únicos ejemplos son H_2O_2, O_3 y los aniones O_2^-, O_2^{2-} y O_3^-. La capacidad del azufre es mucho más pronunciada. Aparece, por ejemplo, en los anillos S_8, sus fragmentos y las cadenas largas de "azufre plástico" que se forman cuando el azufre se calienta a casi 200 °C y se enfría de pronto. Los enlaces —S—S— que conectan partes diferentes de las cadenas de aminoácidos en las proteínas son otro ejemplo de concatenación. Estos "puentes disulfuro" contribuyen a las formas de las proteínas, incluyendo la queratina de nuestro cabello; por lo tanto, el azufre ayuda a mantenernos vivos y, quizás, con el cabello enrulado.

9 Azufre, S_8

El azufre está ampliamente distribuido como menas de sulfuro, que incluyen la *galena*, PbS, *cinabrio*, HgS, *pirita ferruginosa*, FeS_2, y *esfalerita*, ZnS (fig. 15.11). Debido a que estos minerales son tan comunes, el azufre es un subproducto de la extracción de un sinnúmero de metales, especialmente cobre. El azufre también se encuentra como depósitos del elemento nativo (llamado *alcrebite*), que se forman por acción bacteriana sobre el H_2S. El bajo punto de fusión del azufre (115 °C) se utiliza en el **proceso Frasch**, en el cual se utiliza agua supercalentada para fundir azufre sólido bajo la roca donde está atrapado y el aire comprimido empuja la lechada resultante a la superficie. Por lo general el azufre también se encuentra en el petróleo y la extracción química se hizo económica y segura gracias al uso de catalizadores heterogéneos, particularmente zeolitas (véase la sección 13.4). Un método utilizado para extraer azufre en forma de H_2S del petróleo y del gas natural es el **proceso de Clauss**, en el cual primero se oxida algo del H_2S a dióxido de azufre:

$$2\ H_2S(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

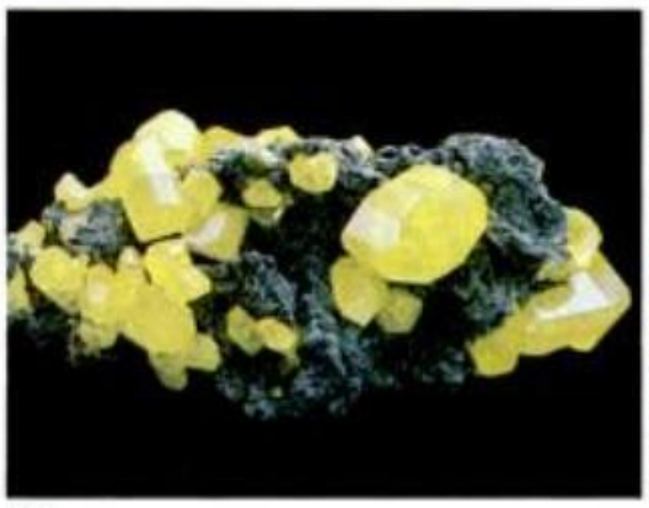
Luego el SO_2 se emplea para oxidar el sulfuro de hidrógeno restante:

$$2\ H_2S(g) + SO_2(g) \xrightarrow{300\ ^\circ C,\ Al_2O_3} 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$$

El azufre es de gran importancia industrial. La mayor parte del azufre producido se utiliza para hacer ácido sulfúrico, pero una cantidad apreciable se utiliza para vulcanizar la goma (sección 19.12).

El azufre elemental es un sólido molecular no metálico amarillo, insípido, casi inodoro e insoluble de anillos S_8 en forma de corona (9). Las dos formas comunes de cristal de azufre son el azufre monoclínico y el azufre rómbico. La forma más estable en condiciones normales es el azufre rómbico, que forma hermosos cristales amarillos (fig. 15.12). A baja temperatura el vapor de azufre consiste principalmente en moléculas de S_8. A temperaturas por encima de 720 °C, el vapor tiene un tinte azulado debido a las moléculas de S_2 que se forman. Las últimas son paramagnéticas, como el O_2.

El selenio y el telurio se encuentran en los minerales de azufre; también se recuperan del lodo del ánodo que se forma durante el refinamiento electrolítico del cobre. Ambos elementos tienen varios alótropos, los más estables consisten en largas cadenas de átomos en zigzag. Aunque estos alótropos parecen metales blanco-plateados, son malos conductores



(a)

(b)

Enlace multimedia **Video:** Figure 15.12 Properties of sulfur

FIGURA 15.12 Una de las formas más comunes de azufre es la forma rómbica con forma de bloque (a). Difiere del azufre monoclínico con forma de aguja (b) en la forma en la que los anillos de S_8 se apilan.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

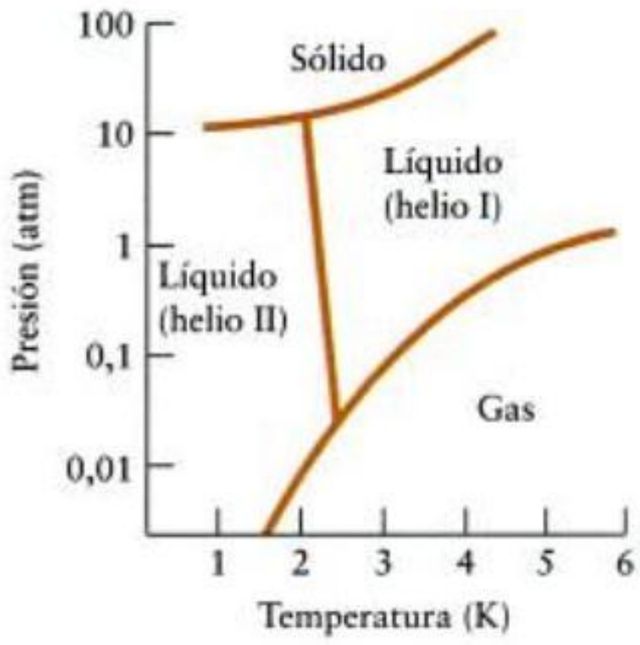


FIGURA 15.24 El diagrama de fases para el helio 4 muestra las dos fases líquidas del helio. El helio II, la fase liquida a baja temperatura, es un superfluido.

acumulado como resultado de la emisión de partículas α por elementos radiactivos. Una partícula α es un núcleo de helio 4 ($^4He^{2+}$), y un átomo del elemento se forma cuando la partícula adquiere dos electrones de su entorno.

El gas helio es dos veces más denso que el hidrógeno bajo las mismas condiciones. Sin embargo, debido a que su densidad aún es muy baja y es no inflamable, se lo utiliza para proporcionar flotabilidad en aeronaves como los pequeños dirigibles no rígidos. El helio también se utiliza para diluir el oxígeno a ser utilizado en hospitales y en el buceo de profundidad, para presurizar combustibles de cohete, como refrigerante y en el láser de helio-neón. El elemento tiene el punto de ebullición más bajo de cualquier sustancia (4,2 K) y no se congela en un sólido a ninguna temperatura a menos que se aplique presión para mantener juntos los átomos livianos y móviles. Estas propiedades y su inercia química hacen al helio útil para la **criogénica**, el estudio de la materia a muy bajas temperaturas. El helio es la única sustancia conocida en tener más de una fase líquida. Su diagrama de fases indica la temperatura y presión sobre la cual cada fase es estable (fig. 15.24). Por debajo de los 2 K, el helio II líquido muestra la notable propiedad de **superfluidez**, la capacidad de fluir sin viscosidad.

El neón, que emite un brillo anaranjado-rojizo, brilla cuando una corriente eléctrica fluye a través de éste y se lo utiliza ampliamente en carteles y pantallas publicitarias (fig. 15.25). El argón se utiliza para proporcionar una atmósfera inerte para las soldaduras (para evitar la oxidación) y para llenar algunos tipos de bombillas eléctricas, donde conduce el calor lejos del filamento. El criptón da una luz blanca intensa cuando se pasa una descarga eléctrica a través de él y por esa razón se lo utiliza en la iluminación de las pistas de aterrizaje de los aeropuertos. Debido a que el criptón es producido mediante fisión nuclear, su abundancia atmosférica es una medida de la actividad nuclear a nivel mundial. El xenón se utiliza en lámparas halógenas para luces de automóviles y en tubos de flash fotográficos; también se está investigando su uso como anestésico.

El gas radiactivo radón se filtra por el suelo como un producto de los procesos radiactivos en lo profundo de la Tierra. Ahora hay cierta preocupación de que su acumulación en los edificios y sus productos de desintegración nuclear puedan conducir a niveles peligrosamente elevados de radiación.

Todos los gases nobles se encuentran de forma natural como gases monoatómicos no reactivos. El helio tiene dos fases líquidas; la fase líquida de menor temperatura exhibe superfluidez.

15.12 Compuestos de los gases nobles

Recientes investigaciones sugieren que podría existir el agua superfluida; en otras palabras, el agua quizá tenga dos fases líquidas.

Las energías de ionización de los gases nobles son muy altas pero disminuyen al descender en el grupo (fig. 15.26). La energía de ionización del xenón es lo suficientemente baja para que los electrones se pierdan frente a elementos muy electronegativos. No existe ningún compuesto del helio, neón y argón, excepto bajo condiciones muy especiales. El criptón solo forma una molécula neutra estable, KrF_2. En 1988, se informó un compuesto

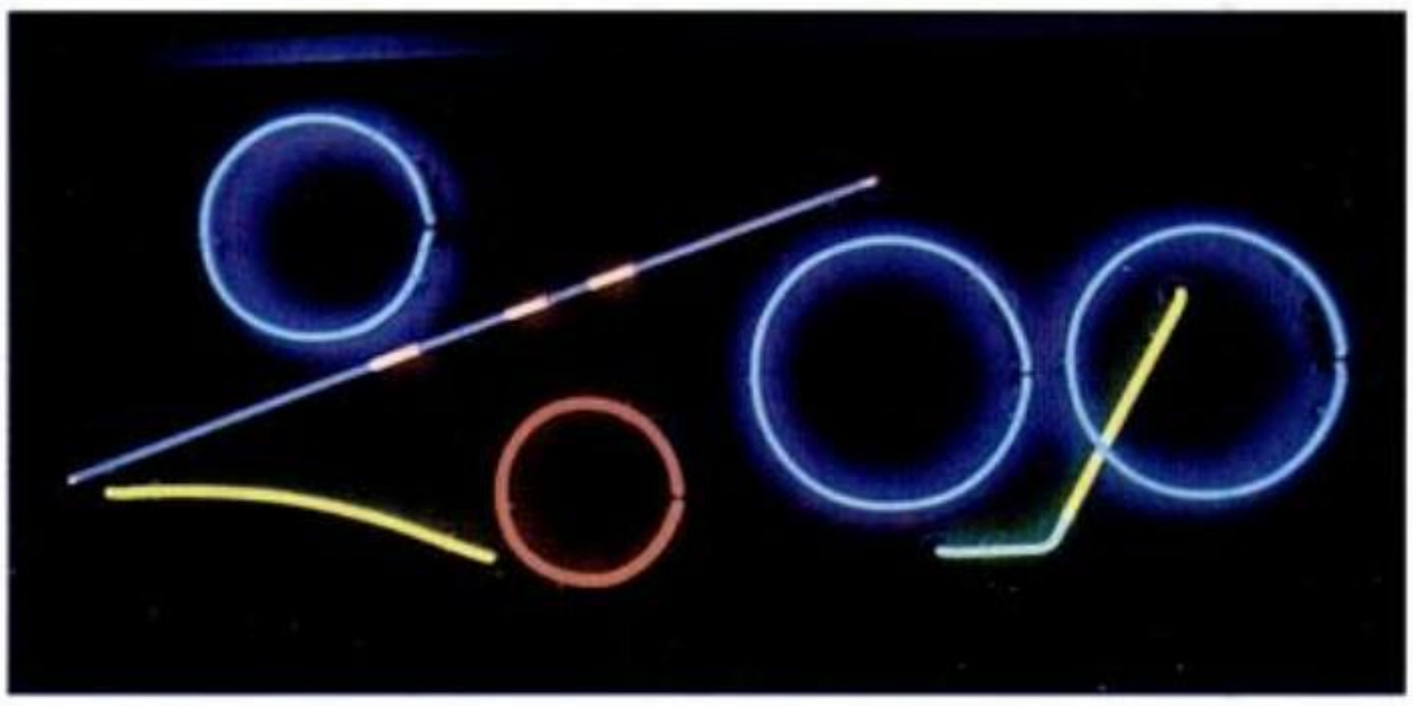


FIGURA 15.25 Los colores de esta muestra de arte de iluminación fluorescente de Tom Anthony se deben a la emisión de átomos de gases nobles. El neón es el responsable de la luz roja; cuando se lo mezcla con un poco de argón, el color se vuelve azul verdoso. El color amarillo se consigue cubriendo el interior del vidrio con fósforos que emanan luz amarilla cuando son excitados.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

dante. Por ejemplo, el manganeso tiene número de oxidación +7 en el ión permanganato, MnO_4^-, y este ión es un buen agente oxidante en solución ácida:

$$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}51\ V$$

Los compuestos que contienen el elemento en un estado de oxidación bajo, como el Cr^{2+}, son frecuentemente buenos agentes reductores:

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq) \qquad E^\circ = -0{,}41\ V$$

El patrón de los estados de oxidación correlaciona con el patrón del comportamiento ácido–base de los óxidos de los metales *d*. A pesar de que la mayoría de los óxidos de los metales *d* son básicos, los óxidos de un elemento dado muestran un desplazamiento hacia el carácter ácido a medida que aumenta el número de oxidación. La familia de los óxidos de cromo es un buen ejemplo:

CrO	+2	básico
Cr_2O_3	+3	anfótero
CrO_3	+6	ácido

El óxido de cromo(VI), CrO_3, es el anhídrido del ácido crómico, H_2CrO_4, el ácido precursor de los cromatos. En este estado altamente oxidado, el cromo es pobre en electrones y los átomos de oxígeno unidos a él tienen menos tendencia a compartir electrones con un protón.

Los elementos de la izquierda del bloque *d* se asemejan a los metales del bloque *s* en que son mucho más difíciles de extraer de sus minerales que los metales de la derecha. De hecho, empezando por la derecha del bloque *d* y yendo hacia atrás al otro extremo, de derecha a izquierda, los elementos están aproximadamente en el orden en que fueron descubiertos para ser usados como metales. En el extremo derecho se encuentran el cobre y el cinc, que conjuntamente fueron responsables de la Edad de Bronce. A medida que los trabajadores de los metales inventaron modos para conseguir mayores temperaturas, aprendieron cómo reducir los óxidos del hierro, y la Edad de Bronce dio lugar a la Edad de Hierro. Los metales ubicados a la izquierda del bloque –por ejemplo, el titanio– requieren condiciones tan extremas para su extracción –incluyendo el uso de otros metales activos o de electrólisis– que solo en el siglo XX, cuando estas técnicas fueron desarrolladas, se pudo disponer ampliamente de ellos (fig. 16.7).

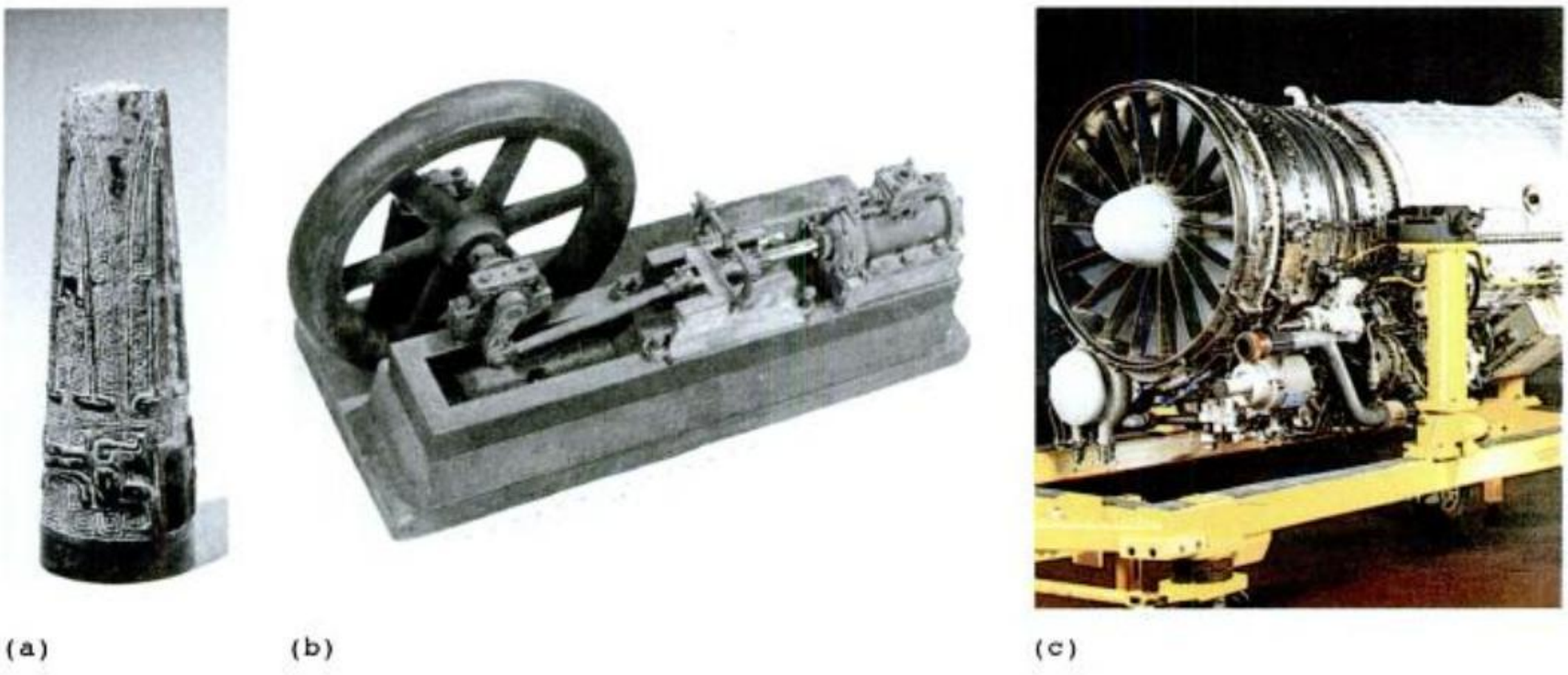


FIGURA 16.7 Estos tres aparatos representan el progreso realizado en la extracción de los metales *d*. (a) Un antiguo protector del eje de una carreta procedente de China, fabricado en bronce, una aleación de metales fácilmente extraibles. (b) Una primitiva máquina de vapor fabricada en hierro, un metal que fue relativamente fácil de extraer una vez que se logró alcanzar temperaturas elevadas. (c) Un motor de aeronave del siglo XXI con componentes de titanio, elemento que pasó a estar ampliamente disponible luego del desarrollo de una tecnología de alta temperatura.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

En sus compuestos, el mercurio posee número de oxidación +1 o +2. Sus compuestos con número de oxidación +1 son poco comunes por cuanto el catión mercurio(I) es el ión diatómico enlazado covalentemente $(Hg–Hg)^{2+}$, que se escribe como Hg_2^{2+}.

Los compuestos que contienen mercurio, particularmente los orgánicos, son extremadamente tóxicos. El vapor de mercurio es un veneno insidioso puesto que su efecto es acumulativo. La exposición frecuente a bajos niveles de vapor de mercurio puede producir la acumulación de mercurio en el cuerpo. Los efectos incluyen alteración de la función neurológica, pérdida de la audición y otros trastornos.

AUTOEVALUACIÓN 16.2A Emplee las energías libres estándar de formación para calcular ΔG_r° (por mol de Cu) a 298 K para la reacción en la cual el cobre sólido se obtiene mediante la fusión del mineral de CuS con oxígeno. ($\Delta G_f^\circ(CuS) = -49{,}0\ kJ{\cdot}mol^{-1}$.)

[*Respuesta:* $\Delta G_r^\circ = -251{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$]

AUTOEVALUACIÓN 16.2B Calcule E° para una pila impulsada por la reacción de mercurio metálico y ácido nítrico para formar mercurio(I) y NO.

Los metales de los Grupos 11 y 12 son reducidos fácilmente a partir de sus compuestos y poseen baja reactividad como resultado del pobre apantallamiento de la carga nuclear ejercido por los electrones* d. *El cobre se extrae de sus minerales mediante procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Muchos de los elementos del bloque *d* forman, en agua, soluciones coloreadas características. Por ejemplo, a pesar de que el cloruro de cobre(II) sólido es marrón y que el bromuro de cobre(II) es negro, sus soluciones acuosas son de color azul claro. El color azul se debe a los iones de cobre(II) hidratados, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, que se forman cuando se disuelven los sólidos. Como sugiere la fórmula, estos iones hidratados tienen una composición específica; también poseen estructuras y propiedades definidas. Pueden considerarse como el resultado de una reacción en la cual las moléculas de agua actúan como bases de Lewis (dadores de un par de electrones, sección 10.2) y el ión Cu^{2+} actúa como un ácido de Lewis (un aceptor de un par de electrones). Este tipo de reacción ácido-base de Lewis es característico de muchos cationes de los elementos del bloque *d*.

El ión hidratado $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ es un ejemplo de **complejo**, una especie que consiste en un átomo o ión central de un metal al cual se une un número de moléculas o iones mediante enlaces covalentes coordinados. Un **compuesto de coordinación** es un compuesto eléctricamente neutro en el cual al menos uno de los iones presentes es un complejo. Sin embargo, los términos *compuesto de coordinación* (el compuesto neutro) y *complejo* (uno o más de los iones o especies neutras presentes en el compuesto) se emplean a menudo indistintamente. Los compuestos de coordinación incluyen complejos en los cuales el átomo metálico central es eléctricamente neutro, como $Ni(CO)_4$, y compuestos iónicos, como $K_4[Fe(CN)_6]$.

Gran parte de la investigación se centra en las estructuras, las propiedades y los usos de los complejos formados entre los iones de metales *d* que actúan como ácidos de Lewis y una variedad de bases de Lewis, en parte debido a que intervienen en muchas reacciones biológicas. Por ejemplo, la hemoglobina y la vitamina B_{12} son complejos, la primera de hierro y la segunda de cobalto (recuadro 16.1). Los complejos de los metales *d* son a menudo magnéticos y de colores brillantes y se utilizan en química para análisis, para disolver iones (sección 11.12) en el galvanizado de metales y para catálisis. También son el objeto de la investigación actual en conversión de la energía solar, fijación del nitrógeno atmosférico y productos farmacéuticos.

Los complejos también están formados por iones metálicos de los grupos principales. Por ejemplo, la clorofila, que acumula energía solar en la fotosíntesis, es un complejo de magnesio. Sin embargo, los metales *d* forman la variedad más rica de complejos.

16.5 Complejos de coordinación

Las bases de Lewis unidas al átomo o ión metálico central de un complejo de un metal *d* se conocen como **ligandos**, que pueden ser iones o moléculas. Un ejemplo de ligando iónico es el ión cianuro. En el ión hexacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$, los iones CN^- suminis-

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

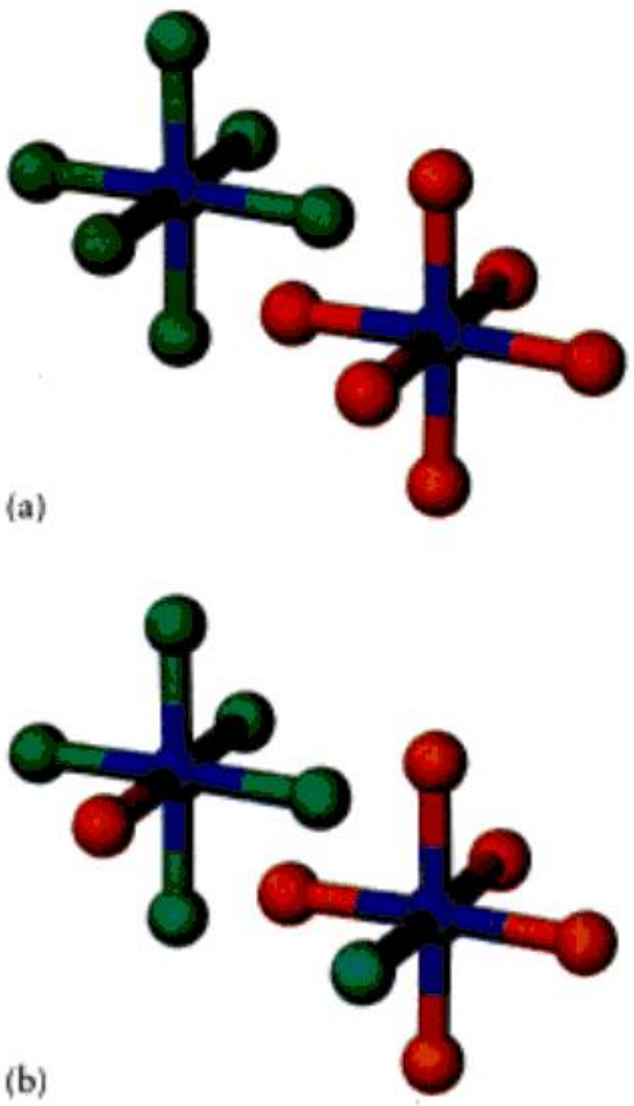


FIGURA 16.22 Los compuestos en (a) y (b) son isómeros de coordinación. En estos compuestos, un ligando fue intercambiado entre los complejos catiónico y aniónico.

NO_2^- puede formar $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$ y $[CoCl(ONO)(NH_3)_4]^+$. El nombre que se emplea para especificar el ligando es diferente en cada caso. Por ejemplo, nitro significa que el ligando está unido a través del átomo de N y nitrito quiere decir que está unido por medio de un átomo de O. El cuadro 16.4 enumera los nombres que deben emplearse para estos así llamados **ligandos ambidentados,** que pueden unirse a través de los átomos de diferentes elementos.

Los **isómeros de coordinación** se diferencian por el intercambio de uno o más ligandos entre un complejo catiónico y un complejo aniónico (fig. 16.22). Por ejemplo, $[Cr(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ y $[Fe(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ son isómeros de coordinación.

AUTOEVALUACIÓN 16.5A Identifique el tipo de isómeros representados por cada uno de los siguientes pares: (a) $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ y $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; (b) $[Cr(OH)_2(NH_3)_4]Br$ y $[CrBr(OH)(NH_3)_4]OH$.

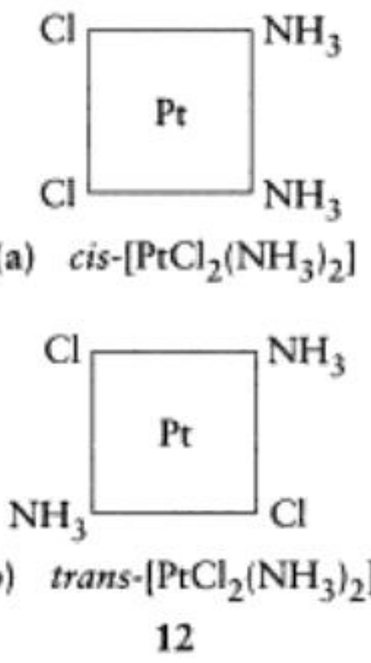
[***Respuesta:*** (a) Coordinación; (b) ionización]

AUTOEVALUACIÓN 16.5B Identifique el tipo de isómeros representados por cada uno de los siguientes pares: (a) $[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$ y $[Co(SCN)(NH_3)_5]Cl_2$; (b) $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ y $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$.

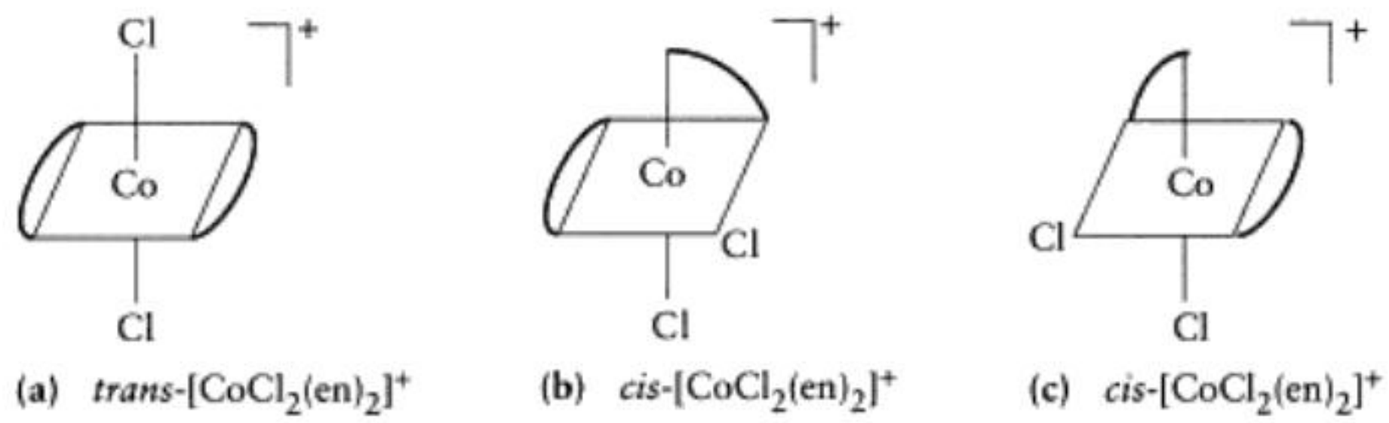
A pesar de estar constituidos por el mismo número y tipo de átomos, los *isómeros estructurales* poseen diferentes fórmulas químicas, debido a que las fórmulas indican cómo se agrupan los átomos dentro o fuera de la esfera de coordinación. Por otro lado, los *estereoisómeros* poseen las mismas fórmulas, puesto que sus átomos tienen los mismos vecinos en las esferas de coordinación pero difieren en la disposición espacial de los ligandos. Existen dos tipos de estereoisomería, geométrica y óptica.

En los **isómeros geométricos,** los átomos están enlazados con los mismos vecinos pero poseen localizaciones diferentes unos respecto de los otros, como en (**11a**) y (**11b**): el complejo con los ligandos Cl^- dispuestos en lados opuestos del átomo central se denomina *isómero trans* y el complejo cuyos ligandos se ubican del mismo lado recibe el nombre de *isómero cis*. Los isómeros geométricos pueden existir para los complejos plano cuadrados y octaédricos pero no para los complejos tetraédricos, puesto que en estos últimos cualquier par de vértices es equivalente a cualquier otro par. Las propiedades químicas y fisiológicas de los isómeros geométricos pueden diferir enormemente. Por ejemplo, el *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**12a**) se utiliza para el tratamiento quimioterápico de pacientes con cáncer, pero el *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**12b**) es terapéuticamente inactivo. Los **isómeros ópticos** son imágenes especulares no superponibles entre sí (fig. 16.23). En un complejo octaédrico puede existir tanto isomería geométrica como óptica, como en el $[CoCl_2(en)_2]^+$: el isómero trans (**13a**) es verde y los dos isómeros cis alternativos (**13b**) y (**13c**), que son isómeros ópticos uno de otro, son de color violeta. Los isómeros ópticos también pueden presentarse cuando cuatro grupos diferentes forman un complejo tetraédrico, pero no si forman un complejo plano cuadrado.

El prefijo *trans* proviene de la expresión latina para "al otro lado", y el prefijo *cis* deriva de la expresión latina para "de este lado."



12



13

El término *enantiómero* proviene de la expresión griega para "ambas partes".

Un **complejo quiral** es aquel que no es idéntico a su imagen especular. De esta manera, todos los isómeros ópticos son quirales. Los isómeros cis de $[CoCl_2(en)_2]^+$ son quirales, y un complejo quiral y su imagen especular forman un par de **enantiómeros.** El isómero trans puede superponerse con su imagen especular; los complejos que poseen esta propiedad se denominan **aquirales.** Los enantiómeros se diferencian en una propiedad física: las moléculas qui-

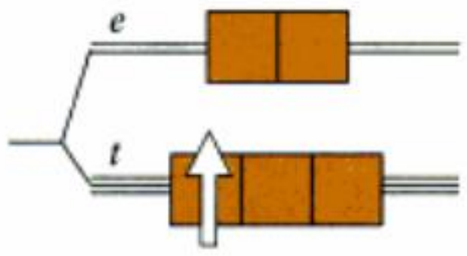
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

es $\frac{2}{5}\Delta_O$ inferior a la energía media de los orbitales *d* y los dos orbitales e_g tienen una energía $\frac{3}{5}\Delta_O$ por sobre la media. Puesto que los orbitales t_{2g} poseen la energía más baja, se puede predecir que, en el estado fundamental del complejo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, el electrón ocupa uno de ellos con preferencia por sobre un orbital e_g y por consiguiente que la configuración electrónica de menor energía del complejo es t_{2g}^1. Esta configuración del estado fundamental se representa mediante el diagrama de recuadros en (**14**).



14 t_{2g}^1

El único electrón *d* del complejo octaédrico $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ puede excitarse desde el orbital t_{2g} hasta uno de los orbitales e_g si absorbe un fotón de energía Δ_O (fig. 16.30). Cuanto mayor es el desdoblamiento, más corta es la longitud de onda de la luz que absorbe el complejo. Por consiguiente, se puede utilizar la longitud de onda de la radiación electromagnética absorbida por un complejo para determinar el desdoblamiento del campo ligando.

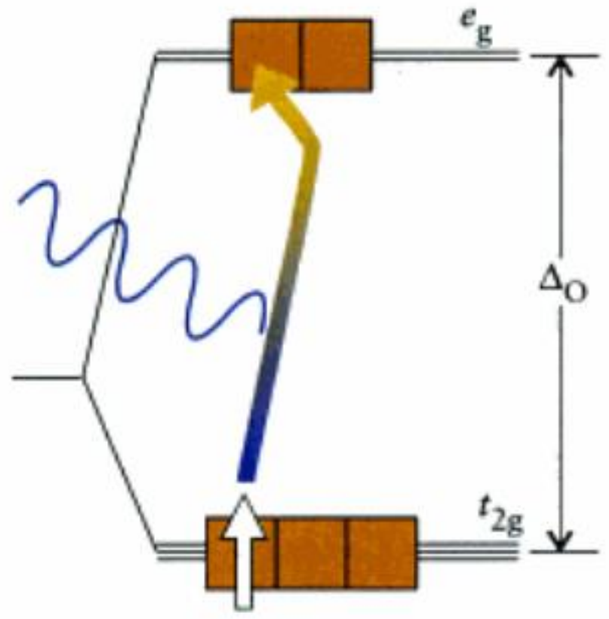


FIGURA 16.30 Cuando un complejo se expone a una fuente de luz de la frecuencia adecuada, un electrón puede excitarse a un orbital de energía más alta y se absorbe un fotón de luz.

EJEMPLO 16.3 Determinación del desdoblamiento del campo ligando

El complejo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe luz de longitud de onda 510 nm. ¿Cuál es el desdoblamiento del campo ligando en el complejo?

ESTRATEGIA Puesto que un fotón transporta una energía $h\nu$, donde *h* es la constante de Planck y ν (nu) es la frecuencia de la radiación, éste puede ser absorbido si $h\nu = \Delta_O$. La longitud de onda, λ (lambda), de la luz se relaciona con la frecuencia según $\lambda = c/\nu$, donde *c* es la velocidad de la luz (sección 1.1). Por consiguiente, la longitud de onda de la luz absorbida y el desdoblamiento del campo ligando se relacionan por

$$\Delta_O = \frac{hc}{\lambda}$$

Los desdoblamientos del campo ligando se indican normalmente como energía molar, de modo que se debe multiplicar esta expresión por la constante de Avogadro:

$$\Delta_O = \frac{N_A hc}{\lambda}$$

Entonces, se pueden sustituir los datos.

SOLUCIÓN Puesto que la longitud de onda absorbida es 510 nm (correspondiente a $5{,}10 \times 10^{-7}$ m), se deduce que el desdoblamiento del campo ligando es,

a partir de $\Delta_O = \frac{N_A hc}{\lambda}$,

$$\Delta_O = \frac{(6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}) \times (2{,}998\ 10^{8}\ \text{m·s}^{-1})}{5{,}10 \times 10^{-7}\ \text{m}}$$

$$= 2{,}35 \times 10^{5}\ \text{J·mol}^{-1} = 235\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

AUTOEVALUACIÓN 16.7A El complejo $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe luz de longitud de onda 700, nm. ¿Cuál es el valor del desdoblamiento del campo ligando (en kilojoules por mol)?

[*Respuesta:* 171 kJ·mol^{-1}]

AUTOEVALUACIÓN 16.7B El complejo $[Fe(CN)_6]^{4-}$ absorbe luz de longitud de onda 305 nm. ¿Cuál es el valor del desdoblamiento del campo ligando (en kilojoules por mol)?

Las energías relativas de los orbitales *d* son diferentes en los complejos con estructuras diferentes. Por ejemplo, en un complejo tetraédrico, los tres orbitales t_2 apuntan más directamente a los ligandos que los dos orbitales *e*. Como resultado, en un complejo tetraédrico, los orbitales t_2 tienen una energía más alta que los orbitales *e* (fig. 16.31).

El subíndice g no se emplea para identificar a los orbitales en un complejo tetraédrico.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

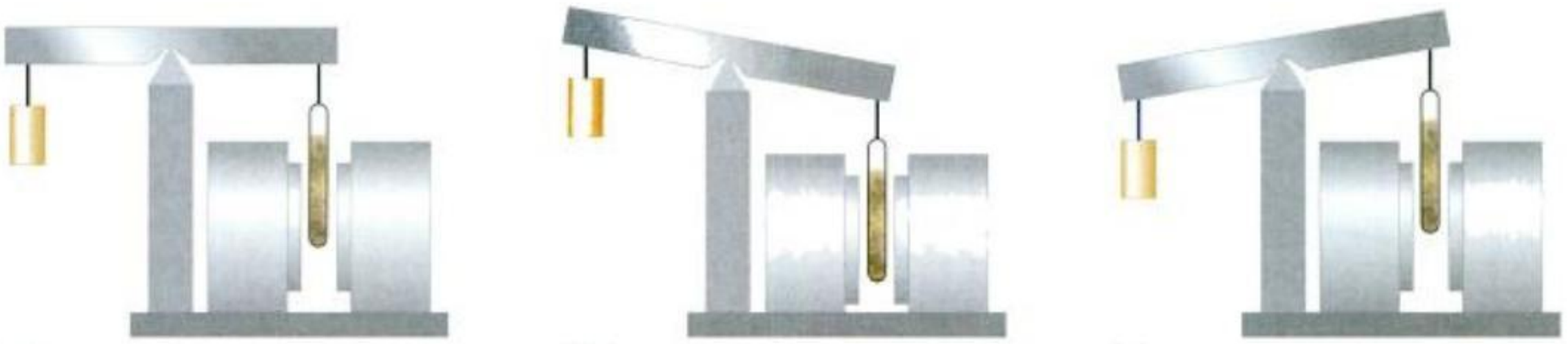


FIGURA 16.36 El carácter magnético de un complejo puede estudiarse con la balanza Gouy. (a) Se cuelga una muestra en la balanza de manera tal que se ubique parcialmente entre los polos de un electroimán. (b) Cuando se activa el campo magnético, una muestra paramagnética es atraída hacia él y, de esta manera, la muestra parece pesar más. (c) En cambio, una muestra diamagnética es empujada hacia el exterior del campo cuando éste es activado, y parece pesar menos.

polos de un electroimán. Cuando se activa el imán, una sustancia paramagnética es atraída hacia el campo y parece pesar más que cuando el imán se encuentra desactivado. Una sustancia diamagnética es empujada hacia afuera del campo y parece pesar menos.

Muchos complejos de metales *d* poseen electrones *d* desapareados y, por consiguiente, son paramagnéticos. Se ha visto que un complejo d^n de alto espín tiene más electrones desapareados que un complejo d^n de bajo espín. Por consiguiente, el complejo de alto espín es más fuertemente paramagnético y es atraído con más fuerza hacia un campo magnético. El hecho de que un complejo sea de alto o de bajo espín depende de los ligandos presentes. Los ligandos de campo fuerte generan gran diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y los orbitales e_g de un complejo octaédrico (fig. 16.37). Por consiguiente, sus complejos d^4 a d^7 tienden a ser de bajo espín y diamagnéticos o solo débilmente paramagnéticos. Los ligandos de campo débil crean una pequeña diferencia de energía y, por lo tanto, los electrones llenan los orbitales de mayor energía en lugar de aparearse en los orbitales de menor energía. Por consiguiente, sus complejos d^4 a d^7 tienden a ser de alto espín y fuertemente paramagnéticos.

EJEMPLO 16.5 Predicción de las propiedades magnéticas de un complejo

Comparar las propiedades magnéticas de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

ESTRATEGIA A partir de sus posiciones en la serie espectroquímica, establezca si los ligandos del complejo son ligandos de campo débil o de campo fuerte. Luego, determine si el complejo es de alto espín o de bajo espín.

SOLUCIÓN El ión Fe^{2+} es un ión d^6. Puesto que el H_2O es un ligando de campo débil, se predice una configuración de alto espín con cuatro electrones desapareados para el $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Por consiguiente, se presume (y se halla) que el ión es paramagnético. Cuando se agregan iones cianuro a una solución acuosa de iones Fe^{2+}, éstos forman el ión $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Los ligandos son ahora ligandos de campo fuerte y el complejo resultante es un complejo $t_{2g}^{\ 6}$ de bajo espín; no posee electrones desapareados y, por lo tanto, no es paramagnético.

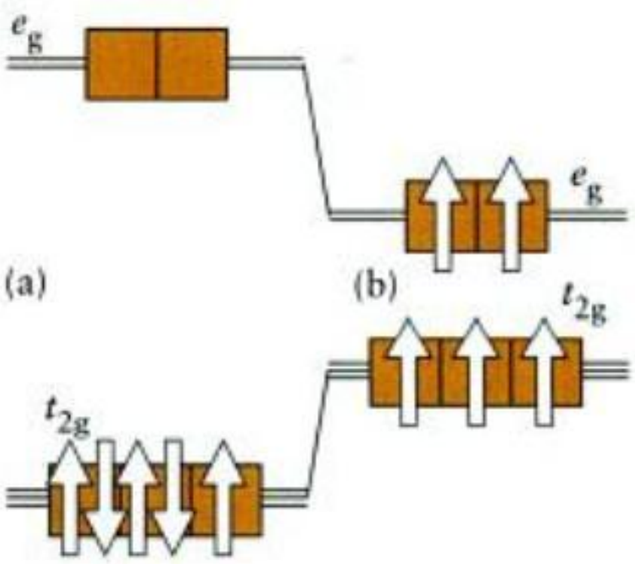


FIGURA 16.37 (a) Es más probable que un ligando de campo fuerte origine un complejo de bajo espín (en este caso, la configuración corresponde al Fe^{3+}). (b) Es probable que la sustitución por ligandos de campo débil origine un complejo de alto espín.

AUTOEVALUACIÓN 16.9A ¿Qué cambio en las propiedades magnéticas puede esperarse cuando los ligandos NO_2^- de un complejo octaédrico se reemplazan por ligandos Cl^- en (a) un complejo d^6; (b) un complejo d^3?

[*Respuesta:* (a) el complejo se vuelve paramagnético; (b) no se observan cambios en las propiedades magnéticas.]

AUTOEVALUACIÓN 16.9B Compare las propiedades magnéticas del $[Ni(en)_3]^{2+}$ con las del $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Las propiedades magnéticas de un complejo dependen de la magnitud del desdoblamiento del campo ligando. Los ligandos de campo fuerte tienden a formar complejos de bajo espín débilmente paramagnéticos; los ligandos de campo débil tienden a formar complejos de alto espín fuertemente paramagnéticos.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

CUADRO 16.6 Efecto del contenido de carbono sobre el acero

Tipo de acero	Contenido de carbono (%)	Propiedades y aplicaciones
acero extra-dulce	< 0,15	ductilidad y baja dureza, alambre de hierro
acero dulce	0,15 a 0,25	cables, clavos, cadenas y herraduras
acero medio dulce (o medio duro)	0,20 a 0,60	clavos, vigas, rieles y aplicaciones estructurales
acero duro o extra-duro	0,61 a 1,5	cuchillos, hojas de afeitar, herramientas de corte, mechas de taladros

ministrar carbono bajo la forma de dióxido de carbono. Más arriba, el hierro se reduce por etapas hasta su estado metálico, que funde y fluye desde la zona C hasta la zona A. A pesar de que el punto de fusión del hierro puro es 1 540 °C, el hierro mezclado con 4% de carbono funde a alrededor de 1 015 °C. A medida que el dióxido de carbono se desplaza en sentido ascendente dentro del horno hacia la zona B, reacciona con parte del carbono agregado y produce monóxido de carbono. Esta reacción es endotérmica y reduce la temperatura hasta 1 300 °C. El monóxido de carbono producido en esta reacción asciende hasta las zonas C y D, donde reduce al mineral de hierro en una serie de reacciones, algunas de las cuales se muestran en la figura 16.41. El hierro derretido (de densidad 7,9 $g \cdot cm^{-3}$) se escurre como *arrabio*, constituido por 90-95% de hierro, 3-5% de carbono, 2% de silicio y trazas de otros elementos que se hallan en el mineral original. El *hierro fundido o fundición* es similar al arrabio, pero con menor cantidad de impurezas y un contenido de carbono que generalmente supera el 2%.

El hierro puro es relativamente flexible y maleable, pero los átomos de carbono hacen que el hierro fundido sea muy duro y quebradizo. El hierro fundido se utiliza para objetos que experimentan poco choque mecánico y térmico, como los pasamanos, los bloques de motores, los tambores de frenos y las cajas de transmisión.

El arrabio se procesa aún más para producir acero. La primera etapa consiste en disminuir el contenido de carbono del hierro y eliminar las impurezas remanentes, que incluyen silicio, fósforo y azufre. En el *proceso básico de oxígeno*, se hace pasar oxígeno y piedra caliza pulverizada a través del metal derretido (fig. 16.42). En la segunda etapa se producen los aceros mediante el agregado de los metales apropiados al hierro fundido, frecuentemente como ferroaleaciones. El acero resultante es una aleación homogénea, una solución sólida de carbono en hierro al 2% o menos. Las diferentes formulaciones de los aceros poseen diversas durezas, resistencias a la tensión y ductilidades; cuanto mayor es el contenido de carbono, más duro y quebradizo es el acero (cuadro 16.6). El tratamiento térmico puede aumentar enormemente la fuerza y la dureza del acero por medio del control del tamaño de los cristales que se forman. La resistencia del hierro a la corrosión se mejora significativamente mediante la aleación con otros elementos para formar una variedad de aceros (recuerde el cuadro 16.2). Los aceros inoxidables tienen alta resistencia a la corrosión; generalmente contienen alrededor de 15% en masa de cromo.

FIGURA 16.42 En el *proceso básico de oxígeno* se utiliza un chorro de oxígeno y piedra caliza pulverizada para purificar el hierro derretido por medio de su oxidación y de la combinación de la piedra caliza con las impurezas presentes en él.

El hierro se produce en un alto horno por medio de la reducción de los minerales y sus propiedades se modifican mediante la aleación con otros metales.

16.14 Aleaciones no ferrosas

Las aleaciones son mezclas metálicas sólidas diseñadas para cumplir con requerimientos específicos. Por ejemplo, los cuadros de las bicicletas de carrera pueden fabricarse de un acero que contiene manganeso, molibdeno y carbono, que les dan la rigidez necesaria para resistir el choque mecánico. Se utilizan también los cuadros de titanio, pero no como metal puro. El titanio metálico se expande fácilmente, tanto que no puede mantener su forma bajo estrés. Sin embargo, cuando se alea con metales como estaño y aluminio, el titanio mantiene su flexibilidad y conserva su forma.

Las propiedades de las aleaciones se ven afectadas por su composición y su estructura. No solo es importante la estructura cristalina, el tamaño y la textura de los granos individuales también contribuyen a las propiedades de una aleación. Algunas aleaciones de metales son soluciones homogéneas de una fase. Algunos ejemplos son el latón, el bronce y las aleaciones de acuñación de oro. Otras aleaciones son mezclas heterogéneas de diferentes fases cristalinas, como la soldadura de estaño-cobre y las amalgamas de mercurio-plata utilizadas para rellenar los dientes.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

QUÍMICA NUCLEAR

17

¿Cuáles son las ideas principales? Los cambios en el núcleo de un átomo pueden dar como resultado la transformación del átomo en otro elemento, la eyección de partículas y la liberación de energía a medida que los componentes del núcleo adoptan disposiciones más favorables.

¿Por qué necesitamos saber esto? La química nuclear es fundamental para el desarrollo de la energía nuclear. La química proporciona técnicas para la purificación y el reciclaje de combustibles nucleares y para la desactivación de desechos radiactivos peligrosos. En la medicina, la química nuclear se utiliza para el tratamiento del cáncer y para la adquisición de imágenes de los órganos internos en el cuerpo vivo. En la investigación química se la utiliza para estudiar los mecanismos de reacción, y en la arqueología, para determinar la antigüedad de los objetos; asimismo, la química nuclear forma parte de las estrategias militares de muchas naciones.

¿Qué conocimientos previos necesitamos? Los procesos nucleares pueden comprenderse en términos de la estructura atómica (sección B y capítulo 1) y los cambios en la energía (capítulo 6). La sección referida a la velocidad de desintegración radiactiva se desarrolla sobre la base de la cinética química (en particular, secciones 13.4 y 13.5).

DESINTEGRACIÓN NUCLEAR
17.1 Evidencia de la desintegración nuclear espontánea
17.2 Reacciones nucleares
17.3 Patrón de estabilidad nuclear
17.4 Predicción del tipo de desintegración nuclear
17.5 Nucleosíntesis

RADIACIÓN NUCLEAR
17.6 Efectos biológicos de la radiación
17.7 Medición de la velocidad de desintegración nuclear
17.8 Usos de los radioisótopos

ENERGÍA NUCLEAR
17.9 Conversión masa-energía
17.10 Fisión nuclear
17.11 Fusión nuclear
17.12 Química de la energía nuclear

Hasta ahora, se consideró al núcleo atómico como un pasajero que no sufre modificaciones en las reacciones químicas y se centró la atención en los cambios que experimentan los electrones. Sin embargo, los núcleos pueden sufrir cambios y la **química nuclear** explora las consecuencias químicas de esos cambios. Un tipo de cambio es la **fisión nuclear** y consiste en la fragmentación de núcleos grandes en núcleos más pequeños. A pesar de que la fisión es una fuente de energía, los desechos radiactivos resultantes representan graves peligros para la vida. Otro tipo de cambio es la **fusión nuclear**, la combinación de núcleos pequeños para formar núcleos más grandes. La fusión también constituye una fuente de energía, pero la técnica representa un desafío tecnológico y, por consiguiente, es costoso desarrollarla. Los procesos nucleares son de fundamental importancia para el futuro de la humanidad porque podrían ser la respuesta a uno de los retos más grandes: el desarrollo de suministros de energía adecuados. Los problemas involucrados y las contribuciones de la química a su solución son los temas de este capítulo.

Aquí se tratan tres temas principales. En primer lugar, se considera el patrón de estabilidad nuclear y la manera en que los núcleos inestables sufren cambios en forma espontánea. Dado que los cambios en la composición de los núcleos constituyen la fuente de todos los elementos excepto el hidrógeno, también se trata el origen de los elementos. Luego, se consideran las consecuencias del cambio nuclear y, en especial, los usos que se le dan en química a la radiación nuclear. Por último, se considera la energía nuclear y cómo se utiliza la química para resolver los problemas asociados con su uso.

DESINTEGRACIÓN NUCLEAR

Los núcleos atómicos son partículas extraordinarias. Contienen a todos los protones del átomo reunidos en un volumen diminuto, a pesar de sus cargas positivas (fig. 17.1). Y pese a las enormes fuerzas de repulsión entre los protones que contienen, la mayoría de los núcleos sobrevive en forma indefinida. Sin embargo, en algunos núcleos, las repulsiones que los protones ejercen entre sí superan la fuerza que mantiene a los nucleones juntos. Entonces se expulsan fragmentos del núcleo y se dice que el núcleo se desintegra.

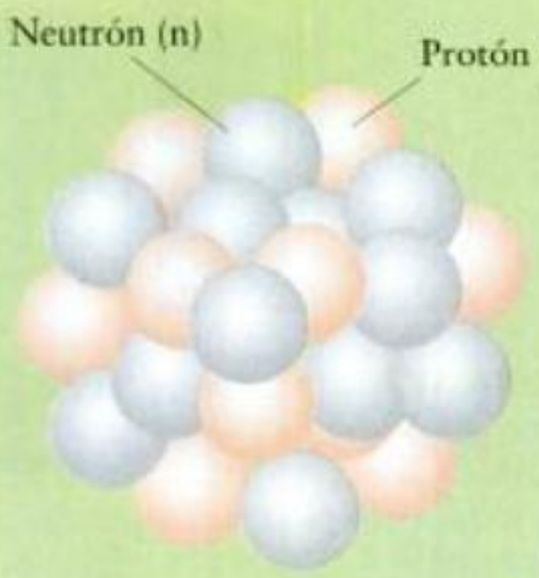


FIGURA 17.1 Un núcleo puede visualizarse como una colección de protones (rosa) y neutrones (gris) enlazados con firmeza. El diámetro de un núcleo es cercano a 10 fm (1 fm = 10^{-15} m).

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

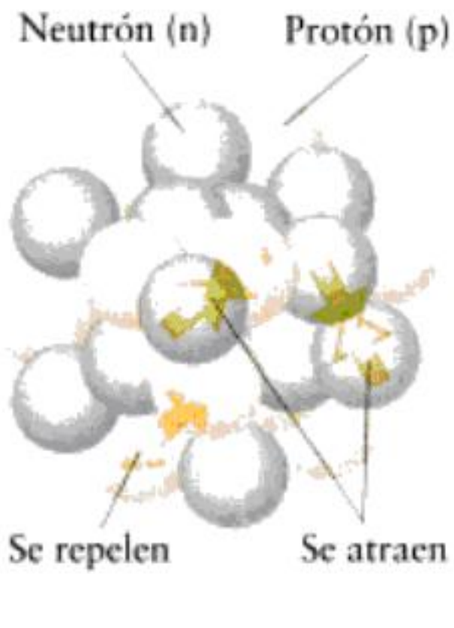


FIGURA 17.14 Si bien los protones en un núcleo se repelen entre sí eléctricamente, la fuerza fuerte que actúa entre todos los nucleones mantiene al núcleo unido.

da por un **mar de inestabilidad,** la región de núclidos inestables que se desintegran con la emisión de radiación. Para los números atómicos hasta alrededor de 20, los núclidos estables tienen números de neutrones y protones casi iguales y, por lo tanto, A se aproxima a $2Z$. Para números atómicos más altos, todos los núclidos conocidos –tanto estables como inestables– tienen más neutrones que protones y, por consiguiente, $A > 2Z$.

El aumento en la razón de neutrones a protones con número atómico creciente puede explicarse considerando el papel que desempeñan los neutrones en ayudar a superar las repulsiones eléctricas entre protones. La **fuerza fuerte** que mantiene a protones y neutrones unidos en un núcleo es lo suficientemente poderosa como para superar la repulsión electrostática entre protones, pero solo puede actuar sobre una distancia muy corta, alrededor del diámetro de núcleo (fig. 17.14). Dado que los neutrones no tienen carga, pueden contribuir a la fuerza fuerte sin sumarse a la repulsión electrostática. Se necesitan muchos neutrones para superar la repulsión mutua de los protones en un núcleo de número atómico alto, lo cual explica por qué la banda de estabilidad describe una curva hacia arriba.

Los núcleos con determinados números pares de protones y de neutrones son los más estables.

17.4 Predicción del tipo de desintegración nuclear

La figura 17.13 puede utilizarse para predecir el tipo de desintegración que posiblemente sufra un núclido radiactivo. Los núcleos que yacen por encima de la banda de estabilidad son **ricos en neutrones:** tienen una alta proporción de neutrones. Estos núcleos tienden a desintegrarse de tal manera que la razón n/p final es más próxima a la encontrada en la banda de estabilidad. Por ejemplo, un núcleo de $^{14}_{6}C$ puede alcanzar un estado más estable emitiendo una partícula β, la cual reduce la relación n/p como resultado de la conversión de un neutrón en un protón (fig. 17.15):

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

Los núclidos que se encuentran por debajo de la banda de estabilidad presentan una proporción baja de neutrones y se clasifican como **ricos en protones.** Estos isótopos tienden a desintegrarse de tal manera que se reduce el número atómico. Por ejemplo, el $^{29}_{15}P$ rico en protones es radiactivo y se desintegra mediante la emisión de un positrón, lo cual convierte un protón en un neutrón y aumenta la razón n/p final:

$$^{29}_{15}P \longrightarrow {}^{29}_{14}Si + {}^{0}_{+1}e$$

Asimismo, la captura electrónica disminuye el recuento de protones de los núclidos ricos en protones:

$$^{7}_{4}Be + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{7}_{3}Li$$

La emisión de protones es una tercera manera de reducir el recuento de protones:

$$^{43}_{21}Sc \longrightarrow {}^{42}_{20}Ca + {}^{1}_{1}p + \gamma$$

Muy pocos núclidos con $Z < 60$ emiten partículas α. Todos los núcleos con $Z > 83$ son inestables y se desintegran sobre todo mediante la emisión de las partículas α. Éstos deben desechar protones para reducir su número atómico y, en general, también necesitan perder neutrones. Estos núcleos se desintegran paso a paso y dan lugar a una **serie radiactiva,** una secuencia característica de núclidos (fig. 17.16). Primero, se eyecta una partícula α, luego se eyecta otra partícula α o una partícula β^- y así sucesivamente, hasta que se forma un núcleo estable; el núclido final suele ser un isótopo del plomo (el elemento con el número atómico mágico 82). Por ejemplo, la serie del uranio 238 finaliza en el plomo 206, la serie del uranio 235 termina en el plomo 207 y la del torio 232 lo hace en el plomo 208.

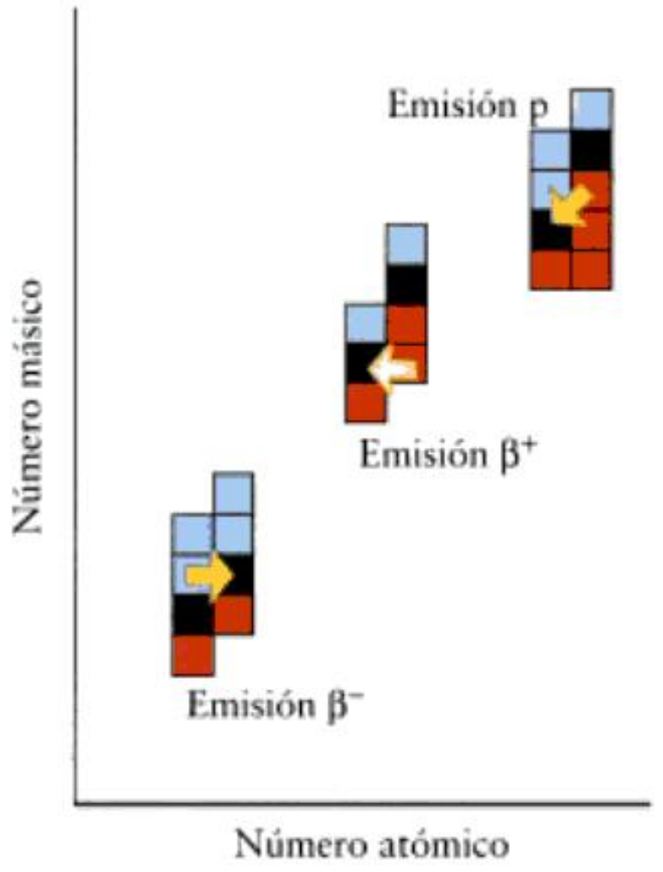


FIGURA 17.15 Tres maneras diferentes de alcanzar la banda de estabilidad (negro). Los núcleos que son ricos en neutrones (región azul) tienden a convertir neutrones en protones mediante la emisión β; los núcleos que son ricos en protones (rojo) tienden a alcanzar la estabilidad (negro) mediante la emisión de un positrón, la captura de un electrón o la emisión de un protón.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Convertir en kilogramos

$$\Delta m = (-0{,}0304\ \text{u}) \times \left(\frac{1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}}{1\ \text{u}}\right)$$
$$= -0{,}0304 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

Paso 3 A partir de $E_{\text{bind}} = |\Delta m| \times c^2$,

$$E_{\text{bind}} = |-0{,}0304 \times 1{,}6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}| \times (3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2$$
$$= 4{,}54 \times 10^{-12}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 4{,}54 \times 10^{-12}\ \text{J}$$

(En el paso 3, se utilizó 1 $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ = 1 J.) El valor de la energía de enlace muestra que se liberan 4,54 pJ ($4{,}54 \times 10^{-12}$ J) cuando un núcleo de ^{4}He se forma a partir de sus nucleones. La energía de enlace en electronvolts para un núcleo es

$$E_{\text{bind}} = (4{,}54 \times 10^{-12}\ \text{J}) \times \frac{1\ \text{eV}}{1{,}602\ 18 \times 10^{-19}\ \text{J}} = 2{,}83 \times 10^{7}\ \text{eV}$$

o 28,3 MeV.

AUTOEVALUACIÓN 17.7A Calcule la energía de enlace de un núcleo de carbono 12 en electronvolts.

[*Respuesta:* 92,3 MeV]

AUTOEVALUACIÓN 17.7B Calcule la energía de enlace de un núcleo de uranio 235 en electronvolts. La masa de un átomo de uranio 235 es 235,0439 u.

La figura 17.20 muestra la energía de enlace por nucleón, E_{bind}/A, para los elementos. En el gráfico se observa que los nucleones se encuentran enlazados entre sí de manera más fuerte en los elementos cercanos al hierro y al níquel. Esta energía de enlace alta es una de las razones por las que el hierro y el níquel son tan abundantes en los meteoritos y en un planeta rocoso como la Tierra. Para todos los demás núclidos, la energía de enlace por nucleón es menor. Es posible inferir que los núcleos de átomos livianos se tornan más estables cuando se "fusionan" y que los núcleos pesados se tornan más estables cuando sufren "fisión" y se escinden en núcleos más livianos.

Las energías de enlace nuclear se determinan mediante la aplicación de la fórmula de Einstein a la diferencia de masa entre el núcleo y sus componentes. El hierro y el níquel presentan la energía de enlace más alta por nucleón.

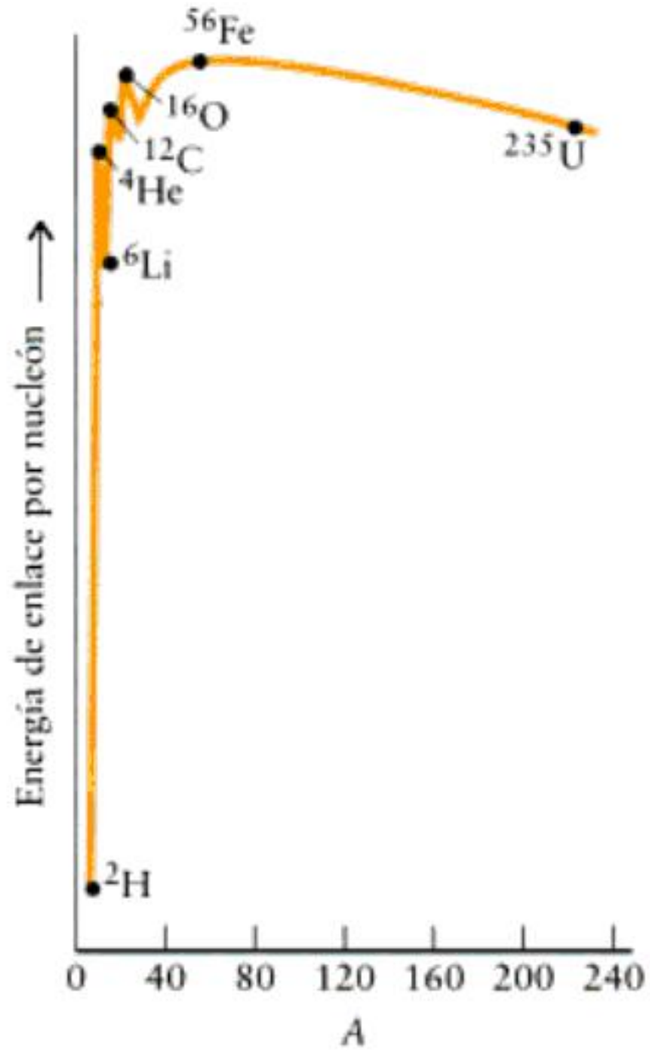


FIGURA 17.20 Variación de la energía de enlace nuclear por nucleón. La energía de enlace máxima por nucleón se produce cerca del hierro y del niquel. Sus núcleos tienen las menores energías de todos porque sus nucleones se encuentran unidos con más firmeza. (El eje vertical es E_{bind}/A.)

17.10 Fisión nuclear

En 1938, Lisa Meitner, Otto Hahn y Fritz Strassman comprendieron que en reacciones de fisión, mediante el bombardeo de átomos pesados como el uranio con neutrones, era posible "escindir" los átomos en fragmentos más pequeños liberando grandes cantidades de energía. En la actualidad las centrales nucleares se han convertido en fuentes importantes de energía en muchas naciones. En el proceso de fisión nuclear, el núcleo original se rompe en dos o más núcleos más pequeños y se libera una gran cantidad de energía. Es posible estimar la energía que sería liberada utilizando la ecuación de Einstein, como en el ejemplo 17.5.

EJEMPLO 17.6 Cálculo de la energía liberada durante la fisión

Cuando se bombardea a los núcleos de uranio 235 con neutrones, aquellos pueden escindirse y separarse de diversas maneras, como pelotas de vidrio que estallan en pedazos de tamaños diferentes. En un proceso, el uranio 235 forma bario 142 y criptón 92.

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{142}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 2\ {}^{1}_{0}\text{n}$$

Calcular la energía liberada (en joules) cuando 1,0 g de uranio 235 sufre esta reacción de fisión. Las masas de las partículas son $^{235}_{92}$U, 235,04 u; $^{142}_{56}$Ba, 141,92 u; $^{92}_{36}$Kr, 91,92 u; n, 1,0087 u.

Nótese que no se cancelan los neutrones a pesar de que aparecen a ambos lados de la ecuación. Al igual que las ecuaciones para las reacciones químicas elementales, las ecuaciones nucleares muestran el mecanismo por el cual tiene lugar el proceso.

ESTRATEGIA Si se conoce la pérdida de masa, es posible hallar la energía liberada utilizando la ecuación de Einstein. Por consiguiente, se debe (1) calcular la masa total de las partículas a cada lado de la ecuación nuclear, (2) tomar la diferencia, (3) sustituir la diferencia de masa en la ecuación (6), luego (4) determinar el numero de núcleos en la muestra a partir de $N = m(\text{muestra})/m(\text{átomo})$ y, por último, (5) multiplicar la energía liberada a partir de la fisión de un núcleo por el número de núcleos.

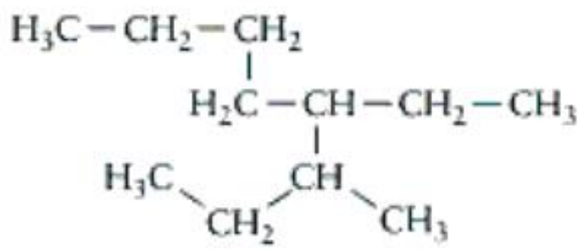
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

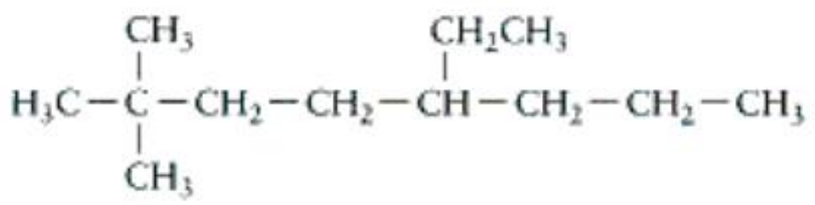
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

AUTOEVALUACIÓN 18.2A (a) Nombre el compuesto mostrado en (22) y (b) escriba la fórmula estructural del 5-etil-2,2-dimetiloctano.



22

[*Respuesta:* (a) 4-etil-3-metiloctano; (b) (23)]



23

AUTOEVALUACIÓN 18.2B Nombre el compuesto $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_2CH_3)_2$ y escriba la fórmula estructural del 3,3,5-trietilheptano.

EJEMPLO 18.2 Ejercicio de muestra: denominación de alquenos

Nombrar el alqueno $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ y (b) escribir la fórmula estructural condensada para el 5-metil-1,3-hexadieno.

SOLUCIÓN (a) A partir de herramienta 18.1, $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ es 1-buteno (no 3-buteno). (b) 5-metil-1,3-hexadieno tiene dos enlaces dobles, en el primer y tercer átomo de carbono, y un grupo metilo en el quinto átomo de carbono: $CH_2{=}CHCH{=}CHCH(CH_3)CH_3$.

AUTOEVALUACIÓN 18.3A (a) Nombre al alqueno $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$ y (b) escriba la fórmula estructural condensada para el 2-metilpropeno.

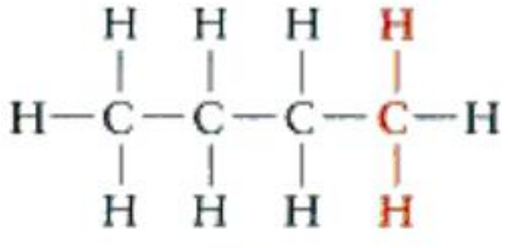
[*Respuesta:* (a) 3-metil-buteno; (b) $CH_2{=}C(CH_3)_2$]

AUTOEVALUACIÓN 18.3B (a) Nombre al alqueno $(CH_3CH_2)_2CHCH{=}CHCH_3$ y (b) escriba la fórmula estructural para el ciclopropeno.

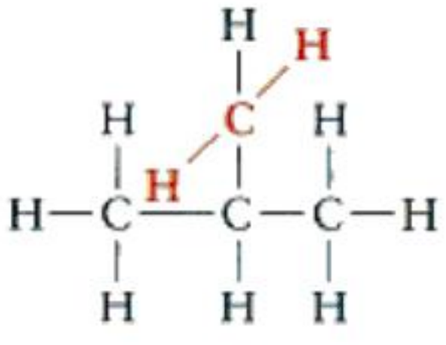
Los hidrocarburos saturados solo tienen enlaces simples; los hidrocarburos insaturados tienen uno o más enlace múltiples. Los alcanos son hidrocarburos saturados. Los alquenos y alquinos son hidrocarburos insaturados: el primero tiene enlaces dobles carbono-carbono y el otro tiene enlaces triples.

18.2 Isómeros

La figura 18.1 resume los tipos de isomería que se encuentran en compuestos orgánicos. Las moléculas que son **isómeros estructurales** se construyen a partir de los mismos átomos, pero los átomos se conectan de manera diferente, es decir, las moléculas tienen una **conectividad** diferente. Por ejemplo, se puede insertar un grupo $-CH_2-$ en la molécula C_3H_8 de dos maneras distintas y se obtienen dos compuestos diferentes de fórmula C_4H_{10}:



$CH_3CH_2CH_2CH_3$
Butano



$CH(CH_3)$
Metilpropano

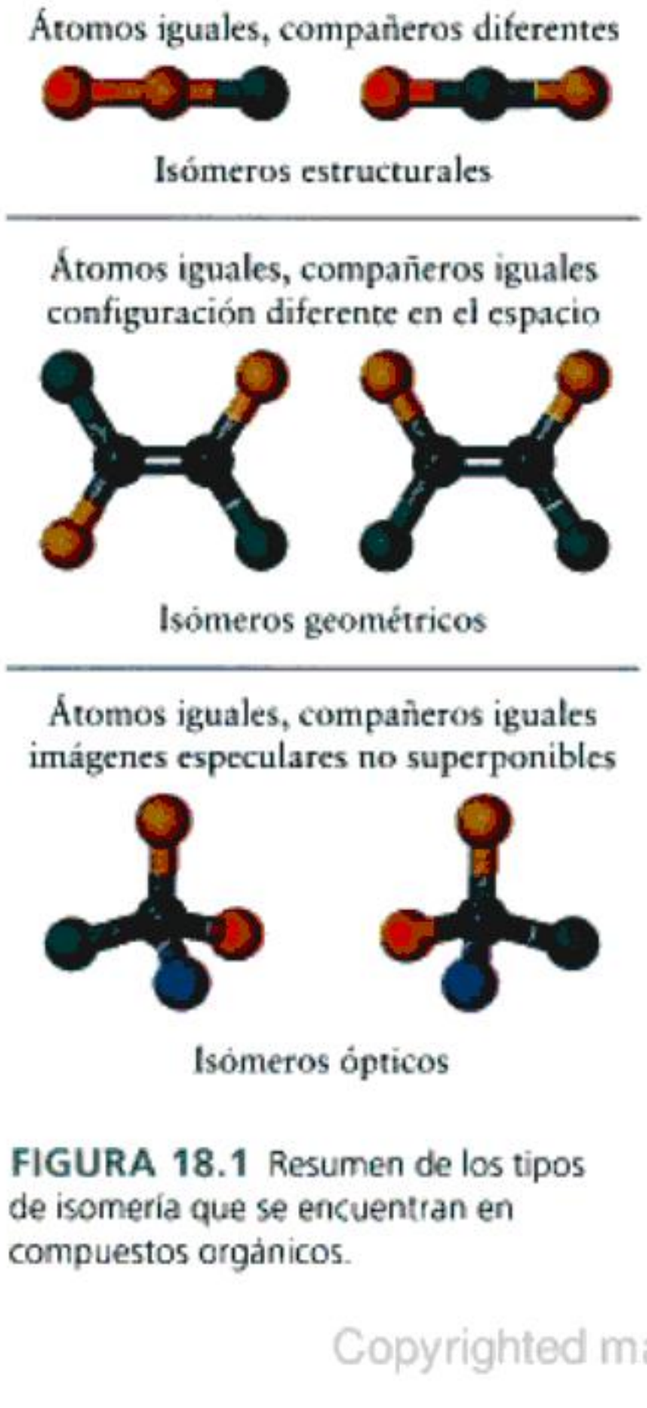


FIGURA 18.1 Resumen de los tipos de isomería que se encuentran en compuestos orgánicos.

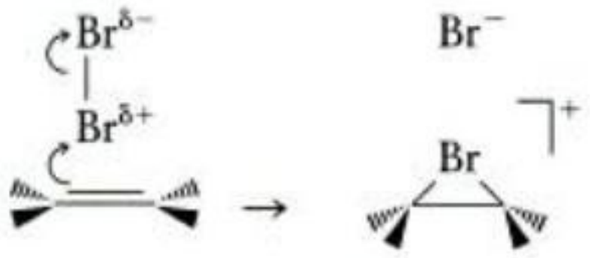
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

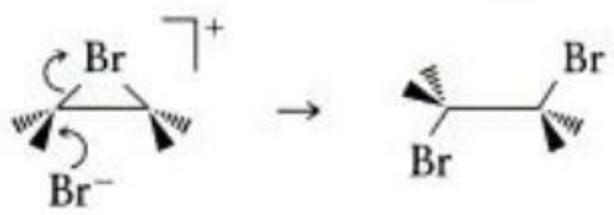
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

ve más y más como Br^+, y su compañero más como Br^-. El enlace entre los dos átomos de Br se parte, y el ión Br^+ forma un puente entre los dos átomos de carbono del alqueno, dando un "ión bromonio" cíclico;



Casi inmediatamente, el ión Br^- se lanza al ataque, atraído por la carga positiva del ión bromonio. Forma un enlace con un átomo de carbono y el átomo de bromo ya presente forma otro enlace, dando 1,2-dibromoetano:



Con el uso de un catalizador en estado sólido, puede agregarse hidrógeno a los enlaces dobles carbono-carbono en una reacción de **hidrogenación**:

$$H_2(g) + \cdots C{=}C \cdots \xrightarrow{\text{catalizador}} \cdots CH{-}CH \cdots$$

Esta reacción se utiliza en la industria alimentaria para convertir aceites vegetales en materia grasa (fig. 18.12). Las moléculas de aceite y grasa sólida tienen cadenas de hidrocarburos extensas, pero los aceites tienen más enlaces dobles. Debido a que los enlaces dobles resisten la torsión, las moléculas de aceite no se compactan bien entre sí, y por lo tanto el resultado es un líquido. Cuando los enlaces dobles se reemplazan por enlaces simples, las cadenas se vuelven mucho más flexibles, y por lo tanto las moléculas se compactan mejor y forman un sólido.

El mecanismo de adición a los alquenos es el ataque electrofílico.

AUTOEVALUACIÓN 18.8A Escriba la fórmula estructural condensada del producto de la adición de hidrógeno al buteno: $CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \rightarrow$ producto.

[*Respuesta:* $CH_3CH_2CH_2CH_3$]

AUTOEVALUACIÓN 18.8B Escriba la fórmula estructural condensada del compuesto formado por la adición de bromuro de hidrógeno al eteno.

FIGURA 18.12 Cuando el aceite (arriba) es hidrogenado, se convierte en un sólido, una grasa (abajo). El hidrógeno se adiciona a los enlaces dobles carbono-carbono, convirtiéndolos en enlaces simples. Las moléculas resultantes más flexibles pueden colocarse más cerca entre sí y formar un sólido.

COMPUESTOS AROMÁTICOS

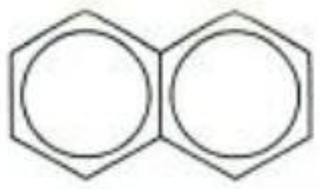
Los hidrocarburos aromáticos, que originariamente obtuvieron su nombre de los olores distintivos que tienen muchos de ellos, se llaman arenos. Todos contienen un anillo aromático, por lo general el anillo de seis miembros del benceno, que se introdujo en las secciones 3.7 y 3.13. Una fuente abundante de arenos es el carbón, el cual es una mezcla muy compleja de compuestos, muchos de los cuales consisten en extensas redes que contienen anillos aromáticos (sección 18.10).

18.7 Nomenclatura de los arenos

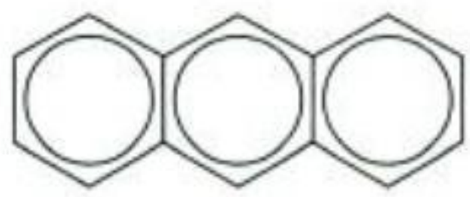
El compuesto primario de los hidrocarburos aromáticos es el benceno, C_6H_6 (**31**). Cuando el anillo de benceno es nombrado como un sustituyente, se lo denomina grupo *fenilo*, como en el 2-fenilbutano, $CH_3CH(C_6H_5)CH_2CH_3$. En general, los grupos de hidrocarburos aromáticos se denominan grupos *arilo*. Los compuestos aromáticos también incluyen los *anillos fusionados* (dos o más anillos unidos entre sí por enlaces compartidos) análogos del benceno, como la naftalina, $C_{10}H_8$ (**32**) y el antraceno, $C_{14}H_{10}$ (**33**), obtenidos mediante la destilación del carbón.

En un sistema de nomenclatura más antiguo, pero aún ampliamente utilizado, cuando hay un sustituyente en la ubicación 1 de un anillo de benceno, las ubicaciones 2, 3, y 4 se

31 Benceno, C_6H_6



32 Naftaleno, $C_{10}H_8$



33 Antraceno, $C_{14}H_{10}$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

pesticidas. El naftaleno se utiliza para hacer índigo sintético (el colorante de los pantalones vaqueros), el amoníaco se utiliza como fertilizante y el alquitrán, que contiene las breas más pesadas, se utiliza como impermeabilizante y material anticorrosivo.

El carbón es principalmente de carácter aromático.

HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

❑ 1 Distinguir alcanos, alquenos, alquinos y arenos por las diferencias de enlace, estructura y reactividad.

❑ 2 Nombrar hidrocarburos simples (herramienta 18.1 y ejemplos 18.1, 18.2 y 18.5).

❑ 3 Saber si dos moléculas, dadas sus fórmulas estructurales, son isómeros estructurales, geométricos u ópticos (sección 18.2).

❑ 4 Escribir la fórmula de moléculas isoméricas (ejemplo 18.3).

❑ 5 Juzgar si un compuesto es quiral (ejemplo 18-4).

❑ 6 Describir tendencias generales en las propiedades físicas de los alcanos (sección 18.3).

❑ 7 Predecir los productos de una eliminación, adición y reacciones de sustitución dadas (secciones 18.4, 18.6 y 18.8).

❑ 8 Explicar por qué los grupos orientadores orto y para aceleran la sustitución electrofílica sobre el anillo de benceno e identificar dichos grupos (sección 18.8).

❑ 9 Describir los procesos principales utilizados en el refinamiento del petróleo (sección 18.9).

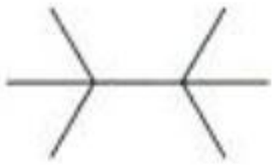
EJERCICIOS

Tipos de hidrocarburos

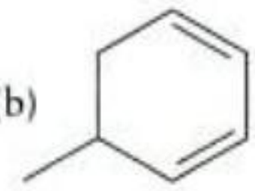
18.1 Dibuje las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas e identifique cada una como un alcano, alqueno o alquino:
(a) CH_3CCCH_3; (b) $CH_3CH_2CH_2CH_3$;
(c) $CH_2CHCH_2CH_3$; (d) $CH_3CHCHCH_2CCCH_3$;
(e) $CH_2CHCH_2CHCH_2$.

18.2 Dé la formula molecular e identifique cada una de las siguientes moléculas como un alcano, alqueno o alquino:

(a) (b) (c) CH_2CHCH_2

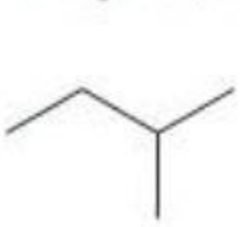
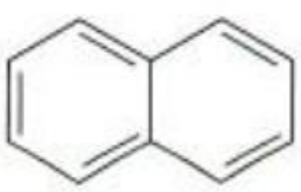
(d) 

18.3 Dé las fórmulas moleculares correspondientes a las siguientes figuras en forma de varilla e identifique cada una como un alcano, un alqueno o un hidrocarburo aromático:

(a) (b)  (c)

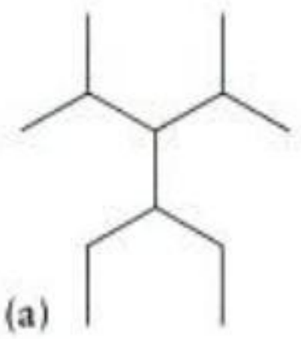
(d)

18.4 Dé las fórmulas moleculares correspondientes a las siguientes figuras en forma de varilla e identifique cada una como un alcano, un alqueno, un alquino o un hidrocarburo aromático:

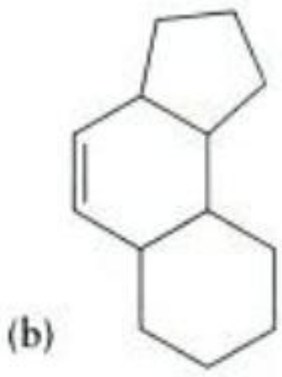
 

(a) (b) (c) (d)

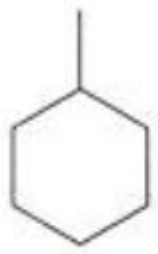
18.5 Dé las fórmulas moleculares correspondientes a las siguientes figuras en forma de varilla e identifique cada una como un alcano, un alqueno, un alquino o un hidrocarburo aromático:



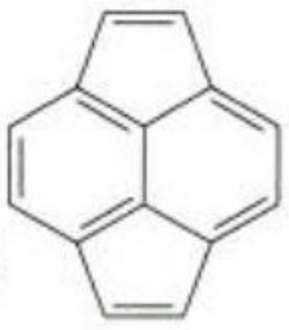
(a)



(b)

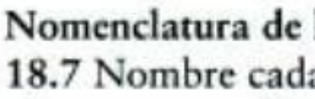


(c)

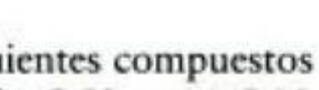


(d)

18.6 Dé las fórmulas moleculares correspondientes a las siguientes figuras en forma de varilla e identifique cada una como un alcano, un alqueno, un alquino o un hidrocarburo aromático:



(a)



(b)

(c)

(d)

Nomenclatura de hidrocarburos

18.7 Nombre cada uno de los siguientes compuestos como un alcano no ramificado: (a) C_3H_8 ; (b) C_4H_{10} ; (c) C_7H_{16} ; $C_{10}H_{22}$.

18.8 Nombre cada uno de los siguientes compuestos como un alcano no ramificado: (a) C_9H_{20} ; (b) C_5H_{12} ; (c) C_6H_{14} ; C_8H_{18}.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

CUADRO 19.1 Grupos funcionales comunes

Grupo	Clase de compuesto	Grupo	Clase de compuesto
—X	haluro (X = F, Cl, Br o I)	—COOH	ácido carboxílico
		—COOR	éster
—OH	alcohol, fenol	—N<	amina
—O—	éter		
—CHO	aldehído	—CO—N<	amida
—CO—	cetona		

se examinan algunos otros grupos funcionales importantes, se analizan sus propiedades químicas características y se estudian algunos de los mecanismos de reacción que explican esas propiedades.

19.1 Haloalcanos

Los **haloalcanos** (también denominados haluros de alquilo) son alcanos en los cuales al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un átomo de halógeno. A pesar de que tienen aplicaciones importantes, muchos haloalcanos son altamente tóxicos y constituyen una amenaza para el medio ambiente. El haloalcano 1,2-diclorofluoroetano, $CHClFCH_2Cl$, es un ejemplo de clorofluorocarbono (CFC), uno de los compuestos que se consideran responsables del agotamiento de la capa de ozono (véase recuadro 13.3). Muchos pesticidas son compuestos aromáticos con varios átomos de halógeno. Puesto que los pesticidas poseen una polaridad global baja, tienden a no ser arrastrados por el agua de lluvia. También son propensos a ser solubles en grasas; de esta manera, cuando ingerimos alimentos que los contienen, los pesticidas migran hacia los tejidos grasos. Los compuestos almacenados en la grasa pueden permanecer durante mucho tiempo en el organismo y acumularse a medida que se ingieren más alimentos.

1 Clorometano, CH_3Cl

Los enlaces carbono-halógeno son polares (**1**). A pesar de que las moléculas de los haloalcanos no son suficientemente polares como para disolverse en agua, la polaridad del enlace C—X dirige sus propiedades químicas. El átomo de carbono con el cual está enlazado el átomo de halógeno es parcialmente positivo y, por lo tanto, susceptible a las reacciones de **sustitución nucleofílica**, en las cuales un nucleófilo reemplaza el átomo de halógeno. Un **nucleófilo** es un reactivo que rastrea los centros de carga positiva en una molécula. Un ejemplo característico es el ión hidróxido, OH^-: su carga negativa se ve atraída hacia las regiones de una molécula que poseen una carga positiva parcial. Otro ejemplo de nucleófilo es el H_2O: un par solitario de electrones del átomo de oxígeno se ve atraído hacia regiones de carga positiva parcial. El agua actúa como nucleófilo en una **reacción de hidrólisis**, una reacción con el agua en la cual un enlace carbono-elemento se reemplaza por un enlace carbono-oxígeno. Por ejemplo, el bromometano sufre hidrólisis en medio alcalino para originar metanol y el ión bromuro.

Para obtener una explicación del mecanismo, véase la página web de este libro.

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

Los haloalcanos son alcanos en los cuales al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un átomo de halógeno; experimentan reacciones de sustitución nucleofílica.

FIGURA 19.1 Distribución de la carga en una molécula de etanol. El color rojo denota una región de carga negativa neta y el azul representa las regiones de carga positiva neta. Puesto que la molécula es polar y puede formar puentes de hidrógeno, es altamente soluble en agua.

19.2 Alcoholes

El **grupo hidroxilo**, —OH, es un grupo —O—H enlazado de manera covalente a un átomo de carbono. Un **alcohol** es un compuesto orgánico que contiene un grupo hidroxilo que no está directamente conectado con un anillo de benceno o a un grupo >C=O. Uno de los compuestos orgánicos que mejor se conocen es el etanol, CH_3CH_2OH, que también recibe el nombre de alcohol etílico y alcohol de grano. Las moléculas de alcohol pueden ceder los protones de su grupo hidroxilo en determinados solventes (fig. 19.1), pero sus bases conjugadas son tan fuertes que ellos no son ácidos en agua.

Los alcoholes se nombran mediante el agregado del sufijo *-ol* a la raíz del hidrocarburo precursor, como en metanol y etanol. Cuando es necesario especificar la localización del grupo —OH, se indica el número del átomo de carbono al cual éste está unido, como en 1-propanol para el $CH_3CH_2CH_2OH$ y 2-propanol para $CH_3CH(OH)CH_3$. A veces, la cade-

El 2-propanol se conoce frecuentemente por su nombre común, alcohol isopropílico.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Procedimiento

Alcoholes Para construir el nombre sistemático, identifique el hidrocarburo correspondiente y reemplace la terminación *-o* por *-ol*. La ubicación del grupo hidroxilo se indica mediante la numeración de los átomos de C de la cadena principal, empezando por el extremo de la cadena que resulta en el número más bajo para la localización del grupo —OH. Cuando el —OH se nombra como sustituyente, recibe el nombre de *hidroxi*. Por ejemplo, $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ es el 2-pentanol o 2-hidroxipentano.

Aldehídos y cetonas Para los aldehídos, identifique el hidrocarburo progenitor: incluya el C del grupo —CHO en el recuento de los átomos de carbono. Posteriormente, cambie la *-o* final del nombre del hidrocarburo por *-al*. El grupo —CHO puede encontrarse solo en el extremo de una cadena carbonada y posee prioridad sobre otros grupos en la numeración. Para las cetonas, reemplace la *-o* del hidrocarburo progenitor por *-ona* y numere la cadena en el orden que otorgue el número más bajo al grupo carbonilo. De esta manera, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ es la 2-pentanona.

Ácidos carboxílicos Modifique la *-o* del hidrocarburo correspondiente por *-oico* y anteponga la palabra *ácido*. Para identificar el ácido precursor, incluya al átomo de C del grupo —COOH en el recuento de los átomos de carbono. Así, $CH_3CH_2CH_2COOH$ es el ácido butanoico.

Ésteres Modifique la denominación *ácido -ico* del ácido progenitor por *-ato* y la terminación *-anol* del alcohol por *-ilo*. De esta manera, CH_3COOCH_3 (de metan*ol* y *ácido* etan*oico*) es el etan*oato* de met*ilo*.

Aminas Las aminas se nombran sistemáticamente especificando los grupos unidos al átomo de nitrógeno en orden alfabético (haciendo caso omiso de los prefijos), seguidos del sufijo *-amina*. Las aminas con dos grupos amino se denominan *diaminas*. El grupo $—NH_2$ se denomina *amino-* cuando es un sustituyente. De esta manera, $(CH_3CH_2)_3N$ es la trietilamina y $CH_3CH(NH_2)CH_3$ es el 2-aminopropano.

Haluros Nombre el átomo de halógeno como sustituyente de la cadena principal, como en el 2-clorobutano, $CH_3CHClCH_2CH_3$.

Estas reglas se ilustran en el ejemplo 19.1.

EJEMPLO 19.1 Ejercicio de muestra: nomenclatura de compuestos con grupos funcionales

Nombrar los compuestos (a) $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$; (b) $CH_3CHClCH_2COCH_3$ y (c) $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$.

SOLUCIÓN (a) Se determina el número de átomos de carbono de la cadena más larga y se reemplaza la terminación del nombre de dicha cadena por *-ol*. El grupo funcional posee prioridad sobre el grupo metilo en la numeración. El alcohol es el 3-metil-2-butanol. (b) El compuesto es una cetona y un haloalcano. Identifique la cadena hidrocarbonada y numérela con el fin de otorgar al grupo cetona el número más bajo. La cadena posee cinco átomos de carbono; el grupo cetona se encuentra en el segundo átomo de carbono empezando desde un extremo y el átomo de cloro está en el cuarto átomo de carbono; por lo tanto, el nombre del compuesto es 4-cloro-2-pentanona. (c) El compuesto $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$ posee dos grupos etilo y un grupo propilo unidos a un átomo de nitrógeno. Asigne a los grupos etilo el prefijo *di-* para indicar su cantidad y enumere los grupos en orden alfabético. El compuesto es la dietilpropilamina.

AUTOEVALUACIÓN 19.3A Nombre (a) $CH_3CH(CH_2CH_2OH)CH_3$; (b) $CH_3CH(CHO)CH_2CH_3$ y (c) $(C_6H_5)_3N$.

[***Respuesta:*** (a) 3-metil-1-butanol; (b) 2-metilbutanal; (c) trifenilamina]

AUTOEVALUACIÓN 19.3B Nombre (a) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$; (b) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2NHCH_3$.

Las aminas derivan del amoníaco mediante el reemplazo de los átomos de hidrógeno por grupos orgánicos. Las amidas resultan de la condensación de las aminas con ácidos carboxílicos. Las aminas y muchas amidas participan en la formación de puentes de hidrógeno.

IMPORTANCIA EN RELACIÓN CON LOS MATERIALES

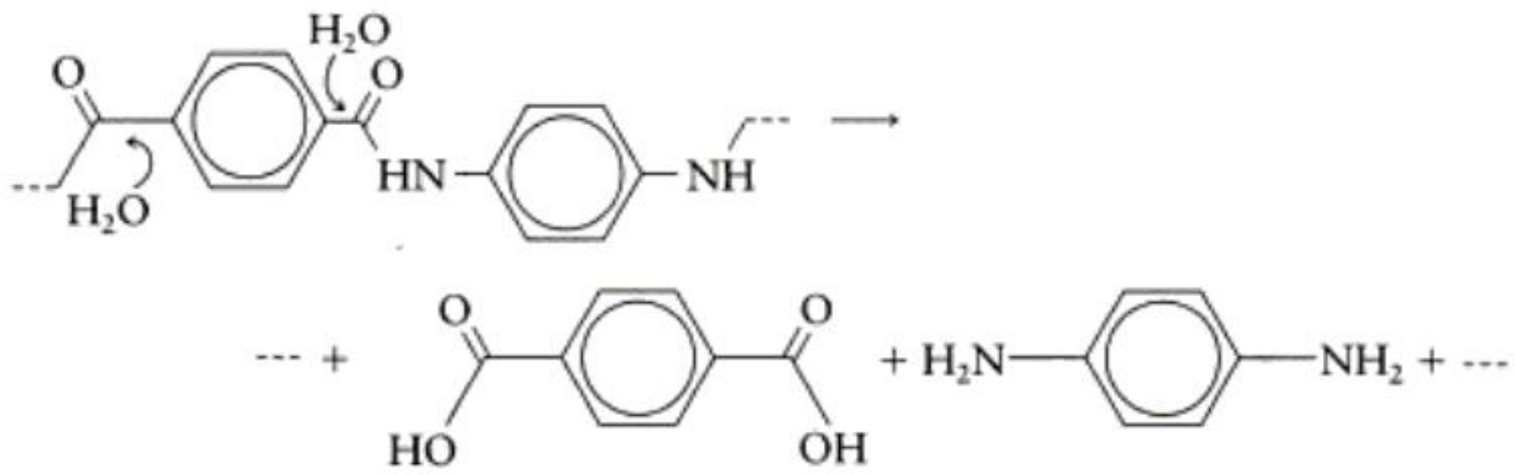
Muchos de los materiales sintéticos modernos más importantes son **polímeros**, compuestos en los cuales cadenas o redes de pequeñas unidades repetitivas forman moléculas enormes, como el polipropileno y el politetrafluoroetileno (que se comercializa como teflón). Los plásticos son simplemente polímeros que pueden ser moldeados en una forma determinada. Los polímeros se producen mediante dos tipos principales de reacciones: *reacciones de adición* y *reacciones de condensación*. Los grupos funcionales presentes en los

Copyrighted material

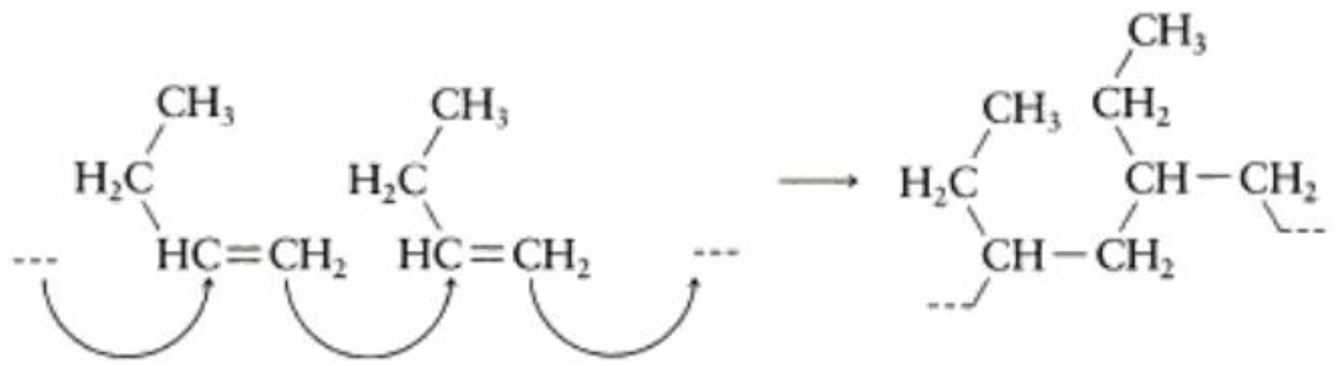
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

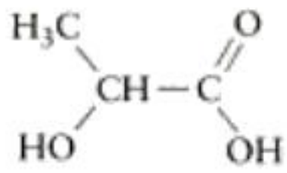


(b) El monómero es un alqueno; por lo tanto, forma un polímero de adición. Reemplace cada enlace π por un enlace σ adicional con un monómero adyacente:



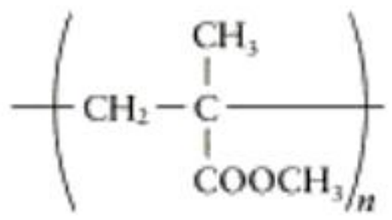
AUTOEVALUACIÓN 19.4A (a) Escriba la fórmula del monómero del polímero que se comercializa como teflón, $—(CF_2CF_2)_n—$. (b) El polímero del ácido láctico (**16**) se utiliza en las suturas quirúrgicas que se disuelven dentro del cuerpo. Indique la fórmula de una unidad repetitiva de este polímero.

[***Respuesta:*** (a) $CF_2=CF_2$; (b) $(OCH(CH_3)CO)_n$]



16 Ácido láctico, $CH_2CH(OH)COOH$

AUTOEVALUACIÓN 19.4B Escriba la fórmula de (a) el monómero del poli(metacrilato de metilo), empleado en lentes de contacto (**17**); (b) dos unidades repetitivas de polialanina, el polímero del aminoácido alanina, $CH_3CH(NH_2)COOH$.



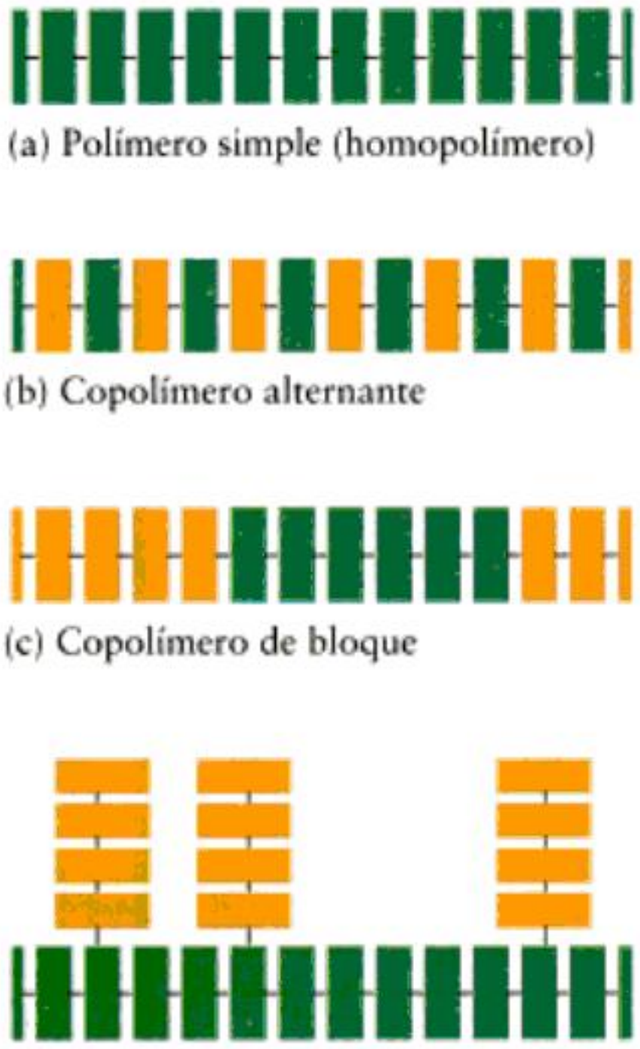
17 Poli(metacrilato de metilo)

La mayoría de los polímeros de condensación se originan mediante la condensación de un ácido carboxílico con un alcohol para formar un poliéster o con una amina para formar una poliamida. Tienen tendencia a presentar cadenas más cortas que los polímeros de adición y propiedades que dependen de las estructuras de sus monómeros.

19.11 Copolímeros y materiales compuestos

Los **copolímeros** son polímeros constituidos por más de un tipo de unidad repetitiva (fig. 19.14). Un ejemplo es el nailon 66, en el cual las unidades repetitivas están formadas a partir del 1,6-diaminohexano, $H_2N(CH_2)_6NH_2$, y del ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$. Éstos forman un **copolímero alternante,** en el cual se alternan los monómeros de ácido y de amina.

En un **copolímero de bloque,** un segmento largo formado por un monómero es seguido de un segmento hecho con el otro monómero. Un ejemplo es el copolímero de bloque formado por el estireno y el butadieno. El poliestireno puro es un material transparente y frágil, fácilmente quebradizo; el polibutadieno es un caucho sintético muy elástico, pero blando. Un copolímero de bloque compuesto por ambos monómeros pro-



(a) Polímero simple (homopolímero)

(b) Copolímero alternante

(c) Copolímero de bloque

(d) Copolímero injertado

FIGURA 19.14 Clasificación de copolímeros. (a) Polímero simple (homopolímero) constituido por un único monómero que se representa por los rectángulos verdes. (b) Copolímero alternante compuesto por dos monómeros, representados por los rectángulos verdes y naranjas. (c) Copolímero de bloque. (d) Copolímero injertado.

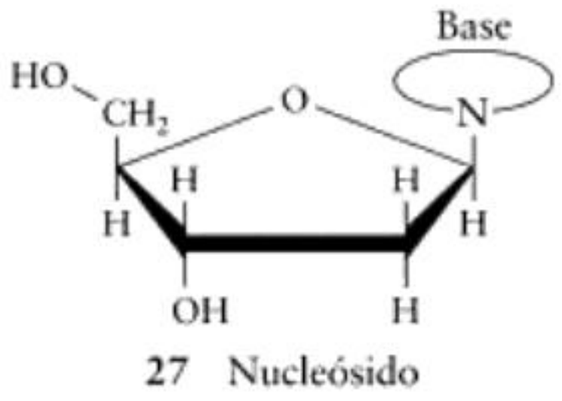
Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

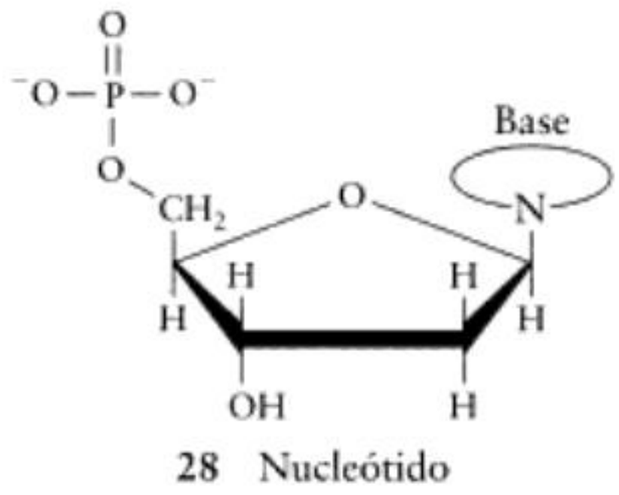
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

la timina. La base se une al átomo de carbono 1 de la desoxirribosa a través del nitrógeno del grupo —NH (impreso en rojo); y el compuesto así formado recibe el nombre de **nucleósido**. Todos los nucleósidos poseen una estructura similar, que puede resumirse como la estructura que se muestra en (27); el objeto con forma de lente representa la amina unida.



27 Nucleósido



28 Nucleótido

Cada uno de los monómeros de DNA se completa con un grupo fosfato, $—O—PO_3^{2-}$, unido covalentemente al átomo de carbono 5 de la unidad de ribosa para dar un compuesto denominado **nucleótido** (**28**). Puesto que existen cuatro monómeros nucleósidos posibles (uno para cada base), existen cuatro posibles nucleótidos en cada tipo de ácido nucleico.

Las moléculas de DNA y RNA son **polinucleótidos**, especies poliméricas constituidas por unidades de nucleótidos. La polimerización ocurre cuando el grupo fosfato de un nucleótido (que es la base conjugada de un ácido fosfórico orgánico) se condensa con el grupo —OH del átomo de carbono 3 de la unidad de ribosa de otro nucleótido, formando así un enlace éster y liberando una molécula de agua. A medida que continúa esta condensación, se genera una estructura semejante a la que se muestra en la figura 19.29, un compuesto conocido como **ácido nucleico**. La molécula de ADN es en sí misma una doble hélice en la cual dos largas hebras de ácido nucleico están enrolladas una sobre la otra.

La capacidad del ADN de replicarse se encuentra en su estructura de doble hélice. Hay una correspondencia precisa entre las bases presentes en ambas cadenas. Una adenina sobre una cadena forma siempre dos puentes de hidrógeno con una timina de la otra cadena y la guanina siempre forma tres puentes de hidrógeno con la citosina; de esta manera, a lo ancho de la hélice, los pares de bases son siempre AT y GC (fig. 19.30). Cualquier otra combinación no podría mantenerse ensamblada tan adecuadamente. Durante la replicación del DNA, los puentes de hidrógeno, que son relativamente débiles en comparación con los enlaces covalentes en cada una de las cadenas, pueden destruirse por medio de una enzima

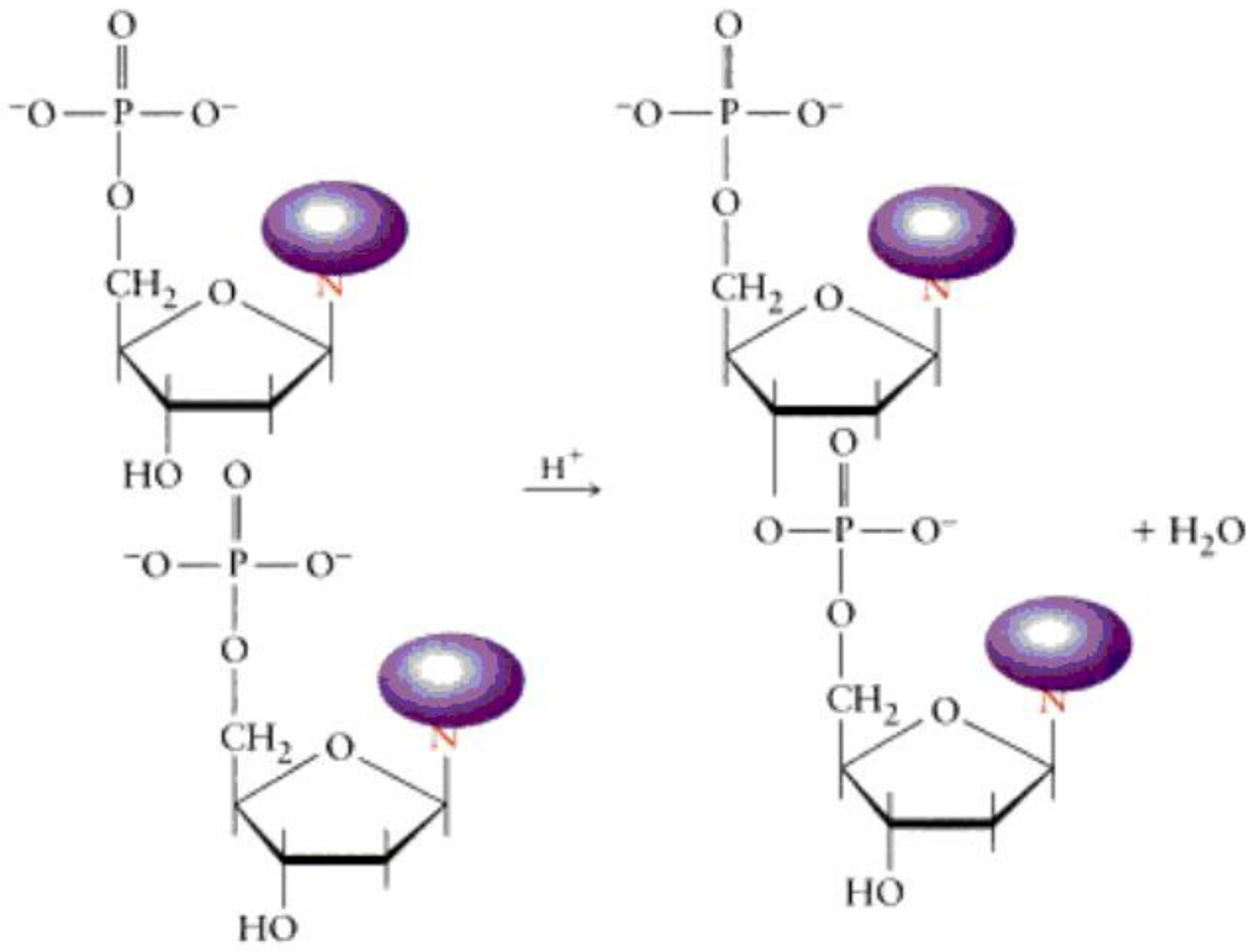


FIGURA 19.29 Condensación de los nucleótidos que conduce a la formación de un ácido nucleico, un polinucleótido.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

TÉCNICA 6 RESONANCIA MAGNÉTICA

La *resonancia magnética* (RM) es la técnica principal para la identificación de compuestos orgánicos y se encuentra entre las técnicas de cabecera para la determinación de sus estructuras. La técnica también ha sido desarrollada para obtener imágenes por *resonancia magnética* (en inglés MRI, *magnetic resonance imaging*), como un procedimiento diagnóstico en medicina.

Muchos núcleos atómicos se comportan como pequeñas barras magnéticas, con energías que dependen de su orientación en un campo magnético. Un espectrómetro de RM detecta transiciones entre esos niveles de energía. El núcleo más ampliamente utilizado en la RM es el protón, y, por lo tanto, nos concentraremos en él. Otros dos núcleos muy comunes, los del carbono 12 y oxígeno 16, son no magnéticos; por consiguiente, son invisibles en la RM.

Técnica

Al igual que un electrón, un protón posee la propiedad de espín que, a los fines elementales, puede imaginarse como un verdadero movimiento giratorio. Puesto que un protón posee carga eléctrica y debido a que una carga en movimiento genera un campo magnético, un protón actúa como una barra magnética diminuta que puede presentar cualquiera de dos orientaciones posibles, denominadas ↑ (o α) y ↓ (o β). Si se aplica un campo magnético externo, estas dos orientaciones se corresponden con energías diferentes y la diferencia entre ellas es proporcional a la intensidad del campo aplicado (fig. 1). La diferencia se mide mediante el registro de la frecuencia de la radiación electromagnética absorbida.

Si la muestra se expone a radiación electromagnética, los núcleos son impulsados de una orientación a otra cuando la energía de los fotones incidentes coincide con la diferencia de energía entre ambas orientaciones de espín. (Recuérdese, de la sección 1.1, que la energía del fotón es igual a $h\nu$, donde ν (nu) es la frecuencia de la radiación). La correspondencia de la radiofrecuencia con la diferencia de energía de las dos orientaciones de espín se denomina *condición de resonancia*. Para generar campos magnéticos muy fuertes, se utilizan imanes superconductores y la resonancia requiere una radiación de radiofrecuencia de alrededor

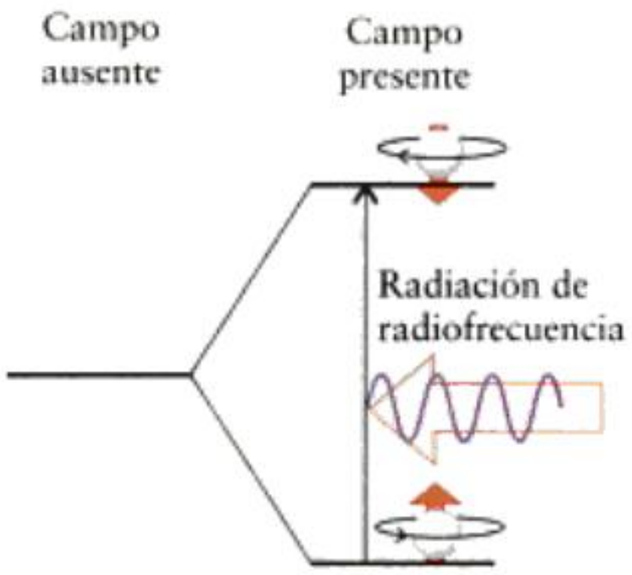


FIGURA 1 Las dos orientaciones de un espín nuclear poseen la misma energía en ausencia de un campo magnético. Cuando se aplica un campo, la energía del espín α cae y la del espín β aumenta. Cuando la diferencia entre los dos niveles de energía es igual a la energía de un fotón de radiofrecuencia, existe una fuerte absorción de la radiación, originándose un pico en el espectro de RM.

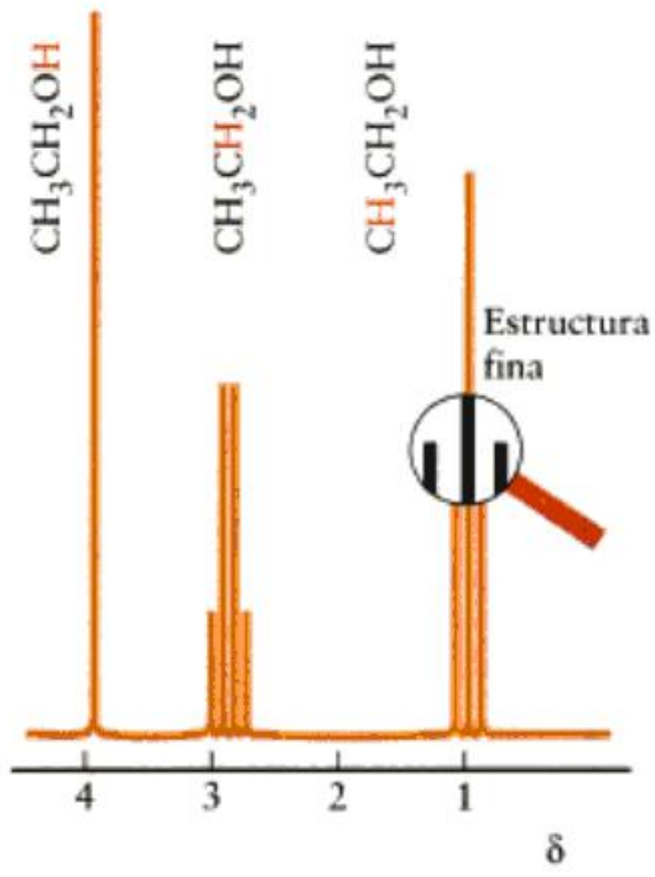


FIGURA 2 Espectro de RM del etanol. Las letras rojas señalan los protones que originan los picos asociados.

de 400 MHz. Cuando se alcanza la condición de resonancia, la radiación es fuertemente absorbida y aparece un pico agudo a la salida del detector.

La resonancia magnética es una técnica analítica poderosa puesto que cada protón presente en un compuesto alcanza la resonancia a una frecuencia que está relacionada con su entorno en la molécula. Por ejemplo, la figura 2 muestra el espectro de RM del etanol; se observa que existen tres grupos de picos y un patrón característico de desdoblamiento dentro de los grupos. Las alturas de los picos indican cuántos protones resuenan a cada frecuencia. Si se observa este patrón en un espectro de RM, se sabe inmediatamente que la muestra contiene etanol. Puesto que todos los compuestos dan una huella dactilar de RM, o patrón de picos, característica, muchos pueden ser reconocidos mediante la comparación del patrón observado con una base de datos de patrones de sustancias conocidas o mediante el cálculo del patrón de líneas esperado.

¿Cómo surge el patrón característico y qué puede indicarnos? Estas preguntas se encararán en dos etapas. Inicialmente, se analizará el origen de la separación del espectro en grupos de líneas. En segundo lugar, se explicará el desdoblamiento de los grupos en picos agudos individuales.

El desplazamiento químico

La separación de la absorción en grupos de líneas se debe a los diferentes entornos dentro de la molécula en la cual se encuentran los protones. De esta manera, en el etanol, CH_3CH_2OH, existen tres protones en el grupo metilo (CH_3), dos protones en el grupo metileno (CH_2) y un protón en el grupo hidroxilo (OH). El campo magnético aplicado actúa sobre los electrones en estos grupos y los hace circular por todo el entramado nuclear. Estas partículas cargadas circulantes dan origen a un campo magnético adicional y, de esta manera, los protones en cada uno de los tres grupos experimentan un campo magnético local que no es igual al campo magnético aplicado. Además, puesto que la estructura electrónica de cada uno de

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

El logaritmo de un número mayor de 1 es positivo y el logaritmo de un número menor de 1 (pero mayor de 0) es negativo:

si $x > 1$, $\log x > 0$

si $x = 1$, $\log x = 0$

si $x < 1$, $\log x < 0$

El logaritmo de 0 y de números negativos no está definido.

El **logaritmo natural** de un número x, expresado como $\ln x$, es el exponente al cual debe elevarse el número e = 2,718 . . . para igualar a x. Así, ln 10,0 = 2,303, que significa que $e^{2,303} = 10,0$. El valor de e puede parecer una elección peculiar, pero aparece naturalmente en varias expresiones matemáticas y su uso simplifica muchas fórmulas. Los logaritmos decimales y naturales están relacionados por la expresión

$$\ln x = \ln 10 \times \log x$$

En la práctica, una aproximación conveniente es

$$\ln x \approx 2,303 \times \log x$$

El **antilogaritmo natural** de x suele denominarse **exponencial** de e; es el valor de e elevado a la potencia x. Así, el antilogaritmo natural de 2,303 es $e^{2,303} = 10,0$.

Son útiles las relaciones siguientes entre logaritmos. Aquí se escriben los principales logaritmos comunes y logaritmos naturales.

Relación	Ejemplo
$\log 10^x = x$	$\log 10^{-7} = -7$
$\ln e^x = x$	$\ln e^{-kt} = -kt$
$\log x + \log y = \log xy$	$\log [Ag^+] + \log [Cl^-] = \log [Ag^+][Cl^-]$
$\log x - \log y = \log (x/y)$	$\log A_0 - \log A = \log (A_0/A)$
$x \log y = \log y^x$	$2 \log [H^+] = \log ([H^+]^2)$
$\log (1/x) = -\log x$	$\log (1/[H^+]) = -\log [H^+]$

Los logaritmos son útiles para resolver expresiones de la forma

$$a^x = b$$

para x desconocida. (Este tipo de cálculo puede presentarse en el estudio de la cinética química, cuando se está determinando el orden de una reacción.) Tomamos los logaritmos en ambos miembros

$$\log a^x = \log b$$

y, con el empleo de una relación del cuadro precedente, escribimos la expresión como

$$x \log a = \log b$$

Por consiguiente,

$$x = \frac{\log b}{\log a}$$

1E ECUACIONES Y GRÁFICOS

Una **ecuación cuadrática** es una ecuación de la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Las dos **raíces** de la ecuación (las soluciones) se dan por la expresión

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Las raíces también pueden determinarse gráficamente (p. ej., mediante el uso de una calculadora de gráficos) observando donde el gráfico de $y(x) = ax^2 + bx + c$ en función de x corta el eje $y = 0$ (fig. 1). Cuando una ecuación cuadrática se origina en conexión con un cálculo químico, se acepta sólo la raíz que conduce a un resultado físicamente posible. Por ejemplo, si x es una concentración, entonces debe ser un número positivo y puede ignorarse una raíz negativa.

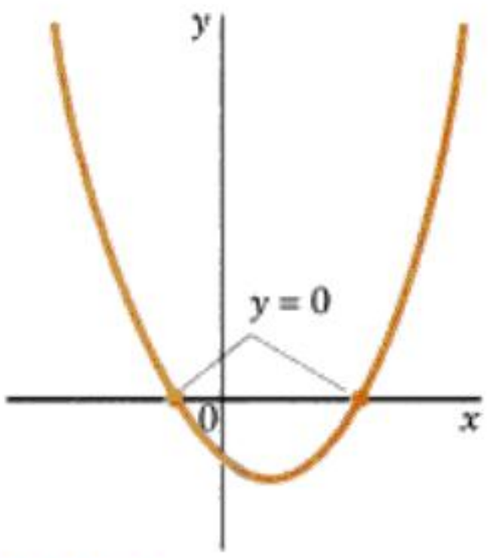


FIGURA 1 Gráfico de una función de la forma $y(/x) = ax^2 + bx + c$ que corta el eje $y = 0$ en dos puntos, que son las dos raíces de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$.

A veces, una tabla de equilibrio (o algún otro tipo de cálculo) da por resultado una ecuación cúbica:

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$$

Las ecuaciones cúbicas a menudo son muy tediosas para resolverse con exactitud, y por eso es mejor utilizar un programa de computación matemático, una calculadora con graficación o un trazador de gráficos como el que figura en la página web para este libro e identificar las abscisas donde el gráfico de $y(x)$ en función de x corta el eje $y = 0$ (fig. 2).

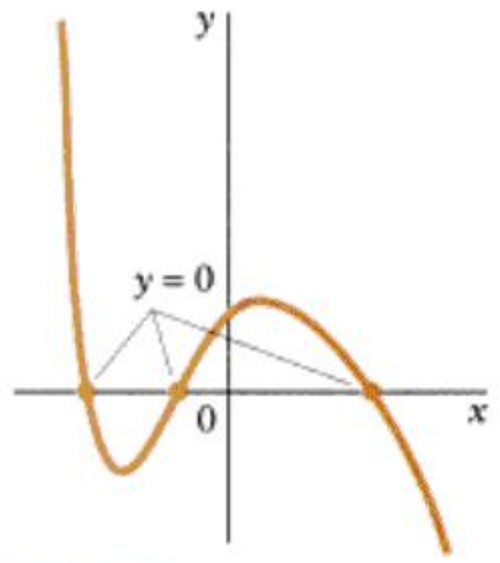


FIGURA 2 Gráfico de una función de la forma $y(/x) = ax^3 + bx2 + cx + d$ que corta el eje $y = 0$ en tres puntos, que son las tres raíces de la ecuación cúbica $ax^3 + bx2 + cx + d = 0$.

Con frecuencia, los datos experimentales pueden analizarse de modo más eficaz a partir de un gráfico. En muchos casos, el mejor procedimiento es encontrar un modo de graficar los datos para obtener una línea recta. Es más fácil decir si los datos verdaderamente se encuentran sobre una recta que detectar las pequeñas desviaciones que puedan tener de una curva dada. Además, también es fácil calcular la pendiente de una línea recta, para **extrapolar** (extender) la recta más allá del conjunto de datos y para **interpolar** entre los puntos de los datos (es decir, encontrar un valor entre dos valores medidos).

La fórmula del gráfico de una línea recta de y (el eje vertical) en función de x (el eje horizontal) es

$$y = mx + b$$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Potenciales en orden alfabético

Hemirreacción de reducción	$E°$ (V)	Hemirreacción de reducción	$E°$ (V)
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0,80	$In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$	−0,40
$Ag^{2+} + e^- \longrightarrow Ag^+$	+1,98	$In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$	−0,49
$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	+0,07	$In^{3+} + 2\,e^- \longrightarrow In^+$	−0,44
$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0,22	$In^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow In$	−0,34
$AgF + e^- \longrightarrow Ag + F^-$	+0,78	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2,93
$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	−0,15	$La^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow La$	−2,52
$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$	−1,66	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	−3,05
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1,69	$Mg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mg$	−2,36
$Au^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Au$	+1,40	$Mn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn$	−1,18
$Ba^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ba$	−2,91	$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$Be^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Be$	−1,85	$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,23
$Bi^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Bi$	+0,20	$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$Br_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-$	+1,09	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,51
$BrO^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow Br^- + 2\,OH^-$	+0,76	$MnO_4^{2-} + 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	+0,60
$Ca^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ca$	−2,87	$NO_3^- + 2\,H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$Cd^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cd$	−0,40	$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow NO + 2\,H_2O$	+0,96
$Cd(OH)_2 + 2\,e^- \longrightarrow Cd + 2\,OH^-$	−0,81	$NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow NO_2^- + 2\,OH^-$	+0,01
$Ce^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Ce$	−2,48	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2,71
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1,61	$Ni^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ni$	−0,23
$Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$	+1,36	$Ni(OH)_3 + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$ClO^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow Cl^- + 2\,OH^-$	+0,89	$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$	−0,56
$ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23	$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$	+1,23
$ClO_4^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2\,OH^-$	+0,36	$O_2 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	−0,08
$Co^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Co$	−0,28	$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-$	+0,40
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	+1,81	$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$Cr^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cr$	−0,91	$O_3 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow O_2 + 2\,OH^-$	+1,24
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33	$Pb^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Pb$	−0,13
$Cr^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Cr$	−0,74	$Pb^{4+} + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	−0,41	$PbSO_4 + 2\,e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0,36
$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	−2,92	$Pt^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Pt$	+1,20
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0,52	$Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$	+0,34	$Ra^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ra$	−2,92
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0,15	$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	−2,93
$F_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-$	+2,87	$S + 2\,e^- \longrightarrow S^{2-}$	−0,48
$Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe$	−0,44	$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$Fe^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Fe$	−0,04	$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}$	+2,05
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0,77	$Se + 2\,e^- \longrightarrow Se^{2-}$	−0,67
$Ga^+ + e^- \longrightarrow Ga$	−0,53	$Sn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn$	−0,14
$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$	0, por definición	$Sn^{4+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$2\,HBrO + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Br_2 + 2\,H_2O$	+1,60	$Sr^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sr$	−2,89
$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,H_2O$	+1,63	$Te + 2\,e^- \longrightarrow Te^{2-}$	−0,84
$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$	−0,83	$Ti^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ti$	−1,63
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$	+1,78	$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow XeO_3 + 3\,H_2O$	+3,0	$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$	0,00
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg$	+0,79	$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$	−0,34
$Hg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Hg$	+0,85	$U^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow U$	−1,79
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92	$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$	−0,61
$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+0,27	$V^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow V$	−1,19
$I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$	+0,54	$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$	−0,26
$I_3^- + 2\,e^- \longrightarrow 3\,I^-$	+0,53	$Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn$	−0,76
$In^+ + e^- \longrightarrow In$	−0,14		

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	Punto de fusión (°C)
cesio (del latín *caesius*, color azul celeste)	Cs	55	132,91	s, m	1,87	28
cinc (anglosajón *zinc*)	Zn	30	65,41	s, m	7,14	420
circonio (del árabe *zargun*, color dorado)	Zr	40	91,22	s, m	6,51	1850
cloro (del griego *chloros*, amarillo verdoso)	Cl	17	35,45	g, nm	1,66‡	−101
cobalto (del alemán *Kobold*, espíritu maligno; del griego *kobalos*, mina)	Co	27	58,93	s, m	8,80	1494
cobre (del latín *cuprum*, de Chipre)	Cu	29	63,55	s, m	8,93	1083
criptón (del griego *kryptos*, oculto)	Kr	36	83,80	g, nm	3,00‡	−157
cromo (del griego *chroma*, color)	Cr	24	52,00	s, m	7,19	1860
curium (Marie Curie)	Cm	96	(247)	s, m	13,30	1340
darmstadtio (Darmstadt, ciudad de Alemania)	Ds	110	—	—	—	—
disprosio (del griego *dysprositos*, volverse duro)	Dy	66	162,50	s, m	8,53	1410
dubnio (Dubna)	Db	105	(262)	s, m	29	—
einsteinio (Albert Einstein)	Es	99	(252)	s, m	—	—
erbio (Ytterby, ciudad de Suecia)	Er	68	167,26	s, m	9,04	1520
escandio (del latín *Scandia*, Escandinavia)	Sc	21	44,96	s, m	2,99	1540
estaño (anglosajón *tin*; del latín *stannum*)	Sn	50	118,71	s, m	7,29	232
estroncio (Strontian, Escocia)	Sr	38	87,62	s, m	2,58	770
europio (Europa)	Eu	63	151,96	s, m	5,25	820
fermio (Enrico Fermi, físico italiano)	Fm	100	(257)	s, m	—	—
flúor (del latín *fluere*, fluir)	F	9	19,00	g, nm	1,51‡	−220
fósforo (del griego *phosphoros*, portador de luz)	P	15	30,97	s, nm	1,82	44

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa molar* ($g \cdot mol^{-1}$)	Estado normal†	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	Punto de fusión (°C)
tecnecio (del griego *technētos*, artificial)	Tc	43	(98)	s, m	11,50	2200
telurio (del latín *tellus*, tierra)	Te	52	127,60	s, md	6,25	450
terbio (Ytterby, ciudad de Suecia)	Tb	65	158,93	s, m	8,27	1360
titanio (titanes, personajes mitológicos griegos, hijos de la Tierra)	Ti	22	47,87	s, m	4,55	1660
torio (Thor, dios escandinavo de los truenos, el tiempo y las cosechas)	Th	90	232,04	s, m	11,73	1700
tulio (*Thule*, nombre antiguo de Escandinavia)	Tm	69	168,93	s, m	9,33	1550
tungsteno (del sueco *tung* + *sten*, piedra pesada; de volframita)	W	74	183,84	s, m	19,30	3387
uranio (del planeta Urano)	U	92	238,03	s, m	18,95	1135
vanadio (Vanadis, personaje de la mitología escandinava)	V	23	50,94	s, m	6,11	1920
xenón (del griego *xenos*, extraño)	Xe	54	131,29	g, nm	3,56‡	−112
yodo (del griego *ioeidēs*, violeta)	I	53	126,90	s, nm	4,95	114

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

descenso del punto de congelamiento Disminución del punto de congelamiento de un solvente causada por la presencia de un soluto (propiedad coligativa).

descomposición Reacción en donde una sustancia es descompuesta en sustancias más simples; *descomposición térmica* es la descomposición producida por el calor. *Ejemplo*: $CaCO_3(s)\ \Delta \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$.

descomposición térmica Véase *descomposición*.

desdoblamiento del campo ligando (Δ) Separación de energía de los orbitales *t* y *e* en un complejo inducido por la presencia de ligandos.

deshidrogenación Remoción de un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono vecinos, provocando la formación de un enlace múltiple carbono-carbono.

desintegración alfa (α) Desintegración nuclear debida a la emisión de partículas α.

desintegración beta (β) Desintegración nuclear debida a la emisión de partículas β.

desintegración nuclear Ruptura parcial espontánea de un núcleo (incluyendo su fisión). *Ejemplo:* ${}^{226}_{88}Ra \Rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2\alpha}$.

deslocalizado Disperso en una región. En particular *electrones deslocalizados* son electrones dispersos entre varios átomos de una molécula.

desnaturalización Pérdida de estructura de una molécula grande, como una proteína.

desorden posicional Moléculas localizadas desordenadamente; una contribución a la entropía.

desprotonación Pérdida de un protón de un ácido de Brønsted. *Ejemplo:* $NH_4^+(aq) + H_2O\ (l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NH_3\ (aq)$.

desprotonación porcentual Fracción de un ácido débil, expresada en porcentaje, que está presente como su base conjugada en una solución.

destilación Separación de los componentes de una mezcla haciendo uso de sus diferentes volatilidades.

destilación fraccionada Separación de los componentes de una mezcla líquida por destilación repetida, haciendo uso de sus diferentes volatilidades.

destilado Líquido obtenido de una destilación.

desviación negativa (de la ley de Raoult) Tendencia de una solución no ideal a tener una presión de vapor menor que la predicha por la ley de Raoult.

desviación positiva (de la ley de Raoult) Comportamiento de una solución no ideal cuya presión de vapor es más alta que la establecida por la *ley de Raoult*.

deuterón Núcleo del átomo de deuterio, $^2H^+$, compuesto por un protón y un neutrón.

diagrama de fases Resumen en forma gráfica de las condiciones de presión y temperatura en que existen las distintas fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia. El *diagrama de fases de un componente* es un diagrama de fases de una sola sustancia.

diagrama de fases de un componente Véase *diagrama de fases*.

diagrama de niveles de energía del orbital molecular Esquema de las energías relativas de los orbitales moleculares en una molécula.

diagrama de pila Descripción de una celda electroquímica que corresponde a una reacción de pila dada. *Ejemplo:* $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$.

diagrama de temperatura–composición *Diagrama de fases* que muestra cómo varía el punto de ebullición normal de una mezcla líquida con su composición.

diamagnética (sustancia) Sustancia que tiende a ser expulsada de un campo magnético; compuesta por átomos, iones o moléculas sin electrones desapareados. *Ejemplos:* la mayor parte de las sustancias comunes.

diamina Compuesto orgánico que contiene dos grupos $—NH_2$.

diatérmico Que permite el paso de energía en forma de calor.

diferencia de potencial La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos es la medida del trabajo que debe realizarse para mover una carga eléctrica de un punto a otro. La diferencia potencial se mide en voltios, V, y es comúnmente llamada *voltaje*.

difracción Deflexión de las ondas y la interferencia resultante causadas por un objeto interpuesto en su camino. Véase también *difracción de rayos x*.

difracción de rayos x Análisis de estructuras cristalinas por medio del estudio del patrón de interferencia en un haz de rayos x.

difusión Propagación de una sustancia a través de otra.

diluir Reducir la concentración de un soluto por el agregado de más solvente.

dímero Unión de dos moléculas idénticas. *Ejemplo:* Al_2Cl_6 formadas por dos moléculas de $AlCl_3$.

diol Compuesto orgánico con dos grupos —OH.

dipéptido Oligopéptido formado por la condensación de dos aminoácidos.

dipolo Véanse *dipolo eléctrico, momento dipolar instantáneo*

dipolo eléctrico Carga positiva cercana a una carga igual pero negativa.

diprótico Ácido con dos átomos de hidrógeno ácido. Véase también *ácido o base polipróticos*.

disacárido Molécula de hidrato de carbono compuesta por dos unidades de azúcar. *Ejemplo:* $C_{12}H_{22}O_{11}$, sacarosa.

disminución exponencial Variación de una propiedad en función del tiempo de la forma e^{-kt}. *Ejemplo:* $[A] = [A]_0e^{-kt}$.

dismutación Reacción redox, en donde un mismo elemento es simultáneamente oxidado y reducido. *Ejemplo:* $2\ Cu^+(ac) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(ac)$.

disociación (1) Ruptura de una unión. (2) Separación de iones que ocurre cuando un sólido iónico se disuelve.

disociación heterolítica Disociación en iones. *Ejemplo:* $CH_3I \rightarrow CH_3^+ + I^-$. Compárese con *disociación homolítica*.

disociación homolítica Disociación en radicales libres. *Ejemplo:* $CH_3I \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot I$. Compárese con *disociación heterolítica*.

dispersión Véase *suspensión*.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

fenol Compuesto orgánico en el cual un grupo hidroxilo está directamente unido a un anillo aromático (Ar—OH). *Ejemplo:* C_6H_5OH, fenol.

ferrofluido Líquido magnético constituido por una suspensión de un material magnético finamente pulverizado, como magnetita, Fe_3O_4, en un líquido aceitoso y viscoso (como el aceite mineral) que contiene un detergente.

ferromagnetismo Capacidad de ciertas sustancias de permanecer magnetizadas. *Ejemplos:* hierro; magnetita, Fe_3O_4.

fijación de nitrógeno Conversión de nitrógeno elemental en sus compuestos, en especial amoníaco.

filtración Separación de una mezcla heterogénea de un sólido y un líquido al pasarla a través de una fina malla.

fisicoquímica Estudio de los principios de la química.

fisión (nuclear) Ruptura de un núcleo en dos núcleos más pequeños de masa similar; la fisión puede ser *espontánea* o *inducida* (particularmente por el impacto de neutrones).

fisión autosostenida Fisión nuclear inducida que, una vez iniciada, puede continuar aun si se detiene el suministro de neutrones desde el exterior.

fisión nuclear Véase *fisión*.

fisión nuclear espontánea Véase *fisión*.

fisión nuclear inducida Véase *fisión*.

fisionable Que tiene la capacidad de sufrir fisión nuclear inducida.

floculación Agregación reversible de partículas coloidales para formar partículas más grandes que pueden ser filtradas.

flotación por espuma Proceso para separar el mineral de otros materiales no deseados de las rocas soplando aire a través de una mezcla que contiene aceite, agua, y detergentes para generar espuma.

fluido supercrítico Sustancia cuya temperatura y presión se encuentran respectivamente por encima de su *temperatura crítica* y su *presión crítica*.

forma normal Forma de una sustancia bajo condiciones típicas corrientes (por ejemplo, cercanas a 1 atm, 25°C).

formación de complejos La que tiene lugar entre un catión y una molécula o ión voluminoso que envuelve al ión central. *Ejemplo:* Ca^{2+} y $O_3POPO_2OPO_3^{3-}$.

fórmula de Boltzmann (para la entropía) Es la fórmula $S = k \ln W$, donde k es la constante de Boltzmann y W es el número de estados de un átomo que corresponden a la misma energía.

fórmula de Lewis (para un compuesto iónico) Representación de la estructura de un compuesto iónico, que muestra la fórmula unitaria de los iones en términos de sus diagramas de Lewis.

fórmula empírica Fórmula química que muestra los números relativos de átomos de cada elemento en un compuesto utilizando el subíndice entero más simple. *Ejemplos:* P_2O_5; CH para benceno.

fórmula estructural Fórmula química que muestra cómo los átomos se unen entre sí en un compuesto. Véase también *fórmula estructural condensada*.

fórmula estructural condensada Versión compacta de la fórmula estructural, que muestra cómo los átomos se agrupan entre sí. *Ejemplo:* $CH_3CH(CH_3)CH_3$ para el metilpropano.

fórmula molecular Combinación de símbolos químicos y subíndices que muestran el número de átomos de cada elemento presente en una molécula. *Ejemplos:* H_2O; SF_6; C_6H_5COOH.

fórmula química Colección de símbolos químicos y subíndices que describe la composición de una sustancia. Véanse también *fórmula estructural condensada*, *fórmula empírica*, *fórmula molecular*, *fórmula estructural*.

fórmula unitaria Grupo de iones que corresponde a la fórmula mínima de un compuesto iónico. *Ejemplo:* NaCl, un ión Na^+ y un ión Cl^-.

fosforescencia Luminiscencia de larga duración.

fósforo Material fosforescente que emite luz cuando es excitado a estados de energía más elevados.

fotón Paquete de radiación electromagnética que actúa como una partícula. La energía de un fotón de frecuencia ν es $E = h\nu$.

fracción Muestras de destilado obtenidas para distintos rangos de temperaturas de ebullición.

fracción molar (x) Cantidad de partículas (moléculas, átomos o iones) de una sustancia en una mezcla expresada como fracción de la cantidad total de partículas en esa mezcla.

frecuencia (de la radiación) (ν, nu) El número de ciclos (repeticiones de la forma de la onda) por segundo (unidad: *hertz*, Hz).

fuerza (F) Influencia que cambia el estado de movimiento de un objeto. *Ejemplos:* fuerza electrostática de una carga eléctrica; fuerza mecánica por un impacto.

fuerzas adhesivas Fuerzas que unen una sustancia a una superficie.

fuerzas cohesivas Fuerzas que agrupan las moléculas de una sustancia para formar un material masivo y que son responsables de la condensación.

fuerza de dispersión Véase *fuerza de London*.

fuerza de London Fuerza de atracción originada por la interacción entre dipolos eléctricos instantáneos en moléculas vecinas.

fuerza electromotriz (fem, E) (1) Fuerza impulsora de una reacción en una celda electroquímica. (2) La diferencia de potencial entre los electrodos de una celda electroquímica cuando no produce corriente.

fuerza fuerte Fuerza de corto alcance pero de gran poder que actúa entre nucleones y que los une entre sí para formar un núcleo.

fuerzas de van der Waals Véase *fuerzas intermoleculares*.

fuerzas intermoleculares Fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas; *fuerzas de van der Waals*. *Ejemplos:* puente de hidrógeno; fuerza dipolo-dipolo; fuerza de London.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

condiciones en que los dos estados contiguos están en equilibrio dinámico.

línea de conexión (en un diagrama de fases de temperatura-composición) Línea que une el punto de la curva correspondiente al punto de ebullición de una mezcla de composición dada con la correspondiente composición del vapor a la misma temperatura.

línea espectral Radiación de una sola longitud de onda emitida o absorbida por un átomo o molécula.

lípido Compuesto orgánico natural que se disuelve en hidrocarburos pero no en agua. *Ejemplos*: grasas, esteroides, terpenos, las moléculas que forman las membranas de la célula.

líquido Forma fluida de materia que tiene una superficie bien definida y toma la forma del recipiente que ocupa.

lluvia radiactiva Polvo fino de partículas que se dispersan en el aire y se depositan luego de una prueba nuclear.

logaritmo Si un número x se expresa como B^y, entonces y es el logaritmo de x en base B. Para *logaritmos decimales* (indicados como $\log x$), $B = 10$. Para *logaritmos naturales* (indicados como $\ln x$), $B = e$. Véase también apéndice 1D.

logaritmo decimal Véase *logaritmo*.

logaritmo natural Véase *logaritmo*.

longitud de enlace Distancia entre los centros de dos átomos unidos por un enlace.

longitud de onda (λ) La distancia de una cresta a la siguiente en una onda.

luminiscencia Emisión de luz por un proceso distinto de la incandescencia, resultado de la formación de un estado excitado.

luz Véase *radiación visible*.

luz polarizada La luz polarizada plana es aquella cuyo movimiento ondulatorio ocurre en un solo plano.

luz visible Véase *radiación visible*.

maleabilidad Capacidad de ser deformado por medio de golpes (como un metal).

manómetro Instrumento utilizado para medir la presión del gas confinado en un recipiente.

mantisa (de un logaritmo) Números a la derecha de la coma decimal.

mar de inestabilidad Región en el gráfico de número másico en función del número atómico que corresponde a núcleos inestables que se desintegran espontáneamente emitiendo radiación. Véase también *banda de estabilidad*.

marca isotópica Véase *marcador radiactivo*.

marcador radiactivo (en química nuclear) Isótopo que puede ser rastreado de compuesto en compuesto en el curso de una secuencia de reacciones.

masa (m) Cantidad de materia en una muestra.

masa crítica Masa de material fisionable en una muestra de combustible nuclear por encima de la cual escapan tan pocos neutrones que la reacción en cadena de la fisión se hace sustentable; una masa mayor es masa *supercrítica* y una masa más pequeña es masa *subcrítica*.

masa molar (1) Masa por mol de átomos de un elemento (antes *peso atómico*) (2) Masa por mol de moléculas de un compuesto (antes *peso molecular*) (3) Masa por mol de unidades de fórmula de un compuesto iónico (antes *peso fórmula*).

masa subcrítica Véase *masa crítica*.

masa supercrítica Véase *masa crítica*.

materia Cualquier cosa que tenga masa y ocupe espacio.

materia masiva Materia compuesta por gran número de átomos. Véase *propiedad masiva*.

material antiferromagnético Sustancia en la cual los espines de electrones en átomos vecinos se mantienen fijos en una distribución antiparalela a lo largo de grandes regiones. *Ejemplo:* manganeso.

material compuesto Material sintético compuesto de un polímero y una o más sustancias adicionales que solidificaron juntas.

matraz aforado Matraz calibrado para contener un determinado volumen.

mecánica clásica Las leyes de movimiento propuestas por Isaac Newton en las cuales las partículas viajan sobre trayectorias definidas en respuesta a fuerzas.

mecánica cuántica Descripción de la materia que tiene en cuenta la dualidad onda-partícula y el hecho de que la energía de un objeto puede cambiar sólo en pasos discontinuos.

mecanismo Véase *mecanismo de reacción*.

mecanismo de ajuste inducido Modelo de la acción de una enzima en el cual la molécula de enzima ajusta su forma para adaptarse a la molécula sustrato a la cual se está uniendo. Es una modificación del *mecanismo de llave y cerradura* para la acción de enzima.

mecanismo de llave y cerradura Modelo del funcionamiento de una enzima, en el cual ésta actuaría como cerradura y su sustrato como la llave correspondiente.

mecanismo de Michaelis-Menten Modelo de catálisis enzimática donde la enzima y su sustrato alcanzan una condición de *preequilibrio* rápido con el complejo sustrato-enzima unido.

mecanismo de reacción Secuencia de reacciones propuesta para una reacción global capaz de explicar la ley de velocidad observada experimentalmente.

medición exacta Medición cuyo error sistemático es despreciable y cuyo resultado es muy cercano al valor aceptado de la propiedad.

mediciones precisas (1) Mediciones con un gran número de cifras significativas. (2) Serie de medidas con error casual pequeño y que por lo tanto concuerdan estrechamente entre sí.

membrana semipermeable Membrana que permite solamente pasar cierto tipo de moléculas o iones.

mena Fuente mineral natural de un metal. *Ejemplo:* Fe_2O_3, hematites, mena de hierro.

menisco Superficie curva que un líquido forma en un tubo angosto.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

radiactividad Emisión espontánea de radiación por los núcleos. Esos núcleos son radiactivos.

radiactivo Un núcleo es radiactivo si puede cambiar su estructura espontáneamente y emitir radiación.

radical Átomo, molécula o ión que tiene por lo menos un electrón desapareado. *Ejemplos:* $\cdot NO_2$; $\cdot O\cdot$; $\cdot CH_3$.

radio atómico La mitad de la distancia entre los centros de los átomos vecinos en un sólido o una molécula homonuclear.

radio covalente Contribución de un átomo a la longitud de un enlace covalente.

radio de Bohr (a_0) En uno de los primeros modelos del átomo de hidrógeno, el radio de la órbita de menor nivel de energía; actualmente, una combinación específica de constantes fundamentales ($a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2 \approx 52{,}9$ pm) en la descripción de las funciones de onda del hidrógeno.

radio de van der Waals En un sólido, la mitad de la distancia entre los centros de átomos no unidos pero en contacto.

radio iónico Contribución de un ión a la distancia entre iones vecinos en un compuesto iónico sólido. En la práctica, el radio de un ión se define como su contribución a la distancia entre los centros de iones vecinos, con el radio del ión O^{2-} tomado como igual a 140 pm.

radio metálico (de un elemento metálico) Mitad de la distancia entre los centros de átomos vecinos en una muestra sólida.

radioisótopo Isótopo radiactivo.

raíces (de una ecuación) Soluciones de la ecuación $f(x) = 0$. Véase también Apéndice 1E.

ramificación Descripción de un paso en una reacción en cadena en la cual en cada paso se forma más de un intermediario de propagación. *Ejemplo:* $\cdot O\cdot + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$. Véase también *propagación*.

ramificación en cadena Paso de propagación en una reacción en cadena en el cual se forma más de un intermediario de propagación.

rapidez Magnitud de la velocidad; magnitud de la relación del cambio en la posición con el tiempo.

rayos x Radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda desde 10 pm hasta cerca de 1000 pm.

razón molar Relación estequiométrica, escrita como un factor de conversión, entre dos especies en una reacción química. *Ejemplo:* (2 mol H_2)/(1 mol O_2) en la reacción $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$.

reacción bimolecular Reacción elemental en la cual dos moléculas, átomos o iones se unen para formar un producto. *Ejemplo:* $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$.

reacción competitiva Reacción que ocurre al mismo tiempo que la reacción de interés y que utiliza algunos reactivos en común.

reacción de adición Reacción química en la cual átomos o grupos de átomos se unen a dos átomos unidos por un enlace múltiple. El producto de la reacción es una sola molécula que contiene todos los átomos que intervienen en la reacción. *Ejemplo:* $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br$.

reacción de condensación Reacción en la cual dos moléculas se combinan para formar una más grande, eliminándose una molécula más pequeña. *Ejemplo:* $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$.

reacción de descomposición del agua Descomposición fotoquímica del agua en hidrógeno y oxígeno.

reacción de desplazamiento Reacción entre el monóxido de carbono y el agua: $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$; la reacción es utilizada en la fabricación del hidrógeno.

reacción de eliminación Reacción en la cual dos grupos o átomos en átomos de carbono vecinos son removidos de la molécula, dejando así un enlace múltiple entre los átomos de carbono. *Ejemplo:* $CH_3CHBrCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O + Br^-$.

reacción de hidrólisis Reacción del agua con una sustancia, cuyo resultado es la formación de nuevos enlaces entre los elementos de la sustancia y el oxígeno. *Ejemplo:* $PCl_5(s) + 4\ H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 5\ HCl(aq)$.

reacción de la termita (proceso termita) Reducción de un óxido metálico por aluminio. *Ejemplo:* $2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(l)$.

reacción de neutralización Reacción de un ácido con una base para formar una sal y agua u otro compuesto molecular. *Ejemplo:* $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$.

reacción de orden cero Reacción cuya velocidad es independiente de la concentración del reactivo. *Ejemplo:* la descomposición catalizada del amonio.

reacción de oxidación – reducción Véase *reacción redox*.

reacción de precipitación Reacción en la que se forma un producto sólido cuando se mezclan dos soluciones. Ejemplo: $KBr(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + AgBr(s)$.

reacción de primer orden Reacción en la cual la velocidad es proporcional a la primera potencia de la concentración de una sustancia.

reacción de re-formación Reacción en la que un hidrocarburo es convertido en monóxido de carbono e hidrógeno sobre un catalizador de níquel.

reacción de segundo orden (1) Reacción con un velocidad proporcional al cuadrado de la concentración molar de un reactivo. (2) Reacción de un orden global de 2.

reacción de sustitución (1) Reacción en la que un átomo (o un grupo de átomos) reemplaza a otro átomo en la molecula original. (2) En los complejos, reacción en la que una base de Lewis expulsa a otra y toma su lugar. *Ejemplos:* (1) $C_6H_5OH + Br_2 \rightarrow BrC_6H_4OH + HBr$; (2) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6\ CN^-(aq) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + 6\ H_2O(l)$.

reacción de transferencia de protón Véase *equilibrio de transferencia de protón*.

reacción elemental Paso de reacción individual en un proceso.

reacción en cadena Reacción que es propagada cuando un intermediario reacciona para producir otro intermediario en una serie de reacciones elementales. *Ejemplo:* $Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$ seguida por $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$.

reacción en cadena radical Reacción en cadena propagada por radicales.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

RESPUESTAS

Autoevaluación B

Fundamentos

A.1B $V = m/d$ = (10,0 g)/(0,17685 g·L^{-1}) = 56,5 L
A.2B $E_K = mv^2/2 = \frac{1}{2} \times$ (1,5 kg) × (3,0 m·s^{-1})^2 = 6,8 J
A.3B $E_K = mgh$ = (0,350 kg) × (9,81 m·s^{-2}) × (443 m) × (10^{-3} kJ/J) = 1,52 kJ
B.1B número de átomos de Au = masa (muestra)/masa (un átomo) = (0,0123 kg)/($3,27 \times 10^{-25}$ kg) = $3,76 \times 10^{22}$ átomos de Au
B.2B (a) 8, 8, 8; (b) 92, 144, 92
C.1B (a) El azufre es un no metal del Grupo 16/VI. Anión, 16 – 18 = –2; así S^{2-}. (b) El potasio es un metal del Grupo 1. Catión, +1; por lo tanto K^+.
C.2B (a) Li_3N; (b) $SrBr_2$
D.1B (a) dihidrogenoarseniato; (b) ClO_3^-
D.2B (a) cloruro de oro(III); (b) sulfuro de calcio; óxido de manganeso(III)
D.3B (a) tricloruro de fósforo; (b) trióxido de azufre; (c) un ácido bromhídrico.
D.4B (a) $Cs_2S{\cdot}4H_2O$; (b) Mn_2O_7; (c) HCN; (d) S_2Cl_2
D.5B (a) pentano; (b) un ácido carboxílico.
E.1B átomos de H = (3,14 mol de H_2O) × (2 mol de H/1 mol H_2O) × ($6,022 \times 10^{23}$ átomos de H/mol H) = $3,78 \times 10^{24}$ átomos de H.
E.2B (a) $n = m/M$ = ($5,4 \times 10^3$ g)/(26,98 g·mol^{-1}) = $2,0 \times 10^2$ mol; (b) $N = N_A \times n$ = ($6,022 \times 10^{23}$ átomos de Al /mol) × ($2,0 \times 10^2$ mol) = $1,2 \times 10^{26}$ átomos de Al.
E.3B cobre 63: (62,94 g·mol^{-1}) × 0,6917 = 43,536 g·mol^{-1}; cobre 65: (64,93 g·mol^{-1}) × 0,3083 = 20,018 g·mol^{-1}. 43,536 g·mol^{-1} + 20,018 g·mol^{-1} = 63,55 g·mol^{-1}.
E.4B (a) fenol: 6 C, 6 H, 1 O; 6(12,01 g·mol^{-1}) + 6(1,008 g·mol^{-1}) + (16,00 g·mol^{-1}) = 94,11 g·mol^{-1}. (b) $Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$: 2 Na, 1 C, 13 O, 20 H; 2(22,99 g·mol^{-1}) + (12,01 g·mol^{-1}) + 13(16,00 g·mol^{-1}) + 20(1,008 g·mol^{-1}) = 286,15 g·mol^{-1}.
E.5B $Ca(OH)_2$: 1 Ca, 2 O, 2 H; (40,08 g·mol^{-1}) + 2(16,00 g·mol^{-1}) + 2(1,008 g·mol^{-1}) = 74,10 g·mol^{-1}. ($1,0 \times 10^3$ g cal)/(74,10 g·mol^{-1}) = 13,5 moles de cal.
E.6B CH_3COOH: 2 C, 4 H, 2 O; 2(12,01 g·mol^{-1}) + 4 (1,008 g·mol^{-1}) + 2(16,00 g·mol^{-1}) = 60,05 g·mol^{-1}. (60,05 g·mol^{-1}) (1,5 mol) = $9,0 \times 10^1$ g.
F.1B % C = (6,61 g/7,50 g) × 100% = 88,1%; % H = (0,89 g/7,50 g) × 100% = 11,9%
F.2B $AgNO_3$: (107,87 g·mol^{-1}) + (14,01 g·mol^{-1}) + 3(16,00 g·mol^{-1}) = 169,88 g·mol^{-1}; % Ag = (107,87 g·mol^{-1})/(169,88 g·mol^{-1}) × 100% = 63,50%
F.3B carbono: 0,778 × (100 g eucaliptol) = 77,8 g C, (77,8 g C)/(12,01 g·mol^{-1}) = 6,48 moles C; hidrógeno: (11,8 g H)/(1,0079 g·mol^{-1}) = 11,7: mol de H; oxígeno: (10,4 g 0)/(16,00 g·mol^{-1}) = 0,650 mol de O. 6,48 C: 11,7. H: 0,650 O.
F.4B moles de O = (18,59 g)/(16,00 g·mol^{-1}) = 1,162 mol de O; moles de S = (37,25 g)/(32,07 g·mol^{-1}) = 1,162 mol; moles de F = (44,16 g)/(19,00 g·mol^{-1}) = 2,324 mol; Razón 1:1:2; la fórmula es SOF_2.
F.5B La masa molar del CHO_2 es 45,012 g·mol^{-1}. (90,0 g·mol^{-1})/(45,012 g·mol^{-1}) = 2,00; 2 × (CHO_2) = $C_2H_2O_4$.
G.1B La masa molar del Na_2SO_4 es 142,05 g·mol^{-1}. (15,5 g)/(142,05 g·mol^{-1}) = 0,109 moles.
(0,109 mol)/(0,350 L) = 0,312 M Na_2SO_4(aq).
G.2B (0,125 moles/L) × (0,050 L) = 0,00625 mol de ácido oxálico. La masa molar del ácido oxálico es 90,036 g·mol^{-1}. (0,00625 moles) × (90,036 g·mol^{-1}) = 0,563 g de ácido oxálico.
G.3B ($2,55 \times 10^{-3}$ mol de HCl)/(0,358 mol/L de HCl) = 7,12 mL de HCl
G.4B $V_{inicial} = (c_{final} \times V_{final})/ c_{inicial}$ = ($1,59 \times 10^{-5}$ moles/L) × (0,02500 L)/(0,0152 mol/L) = $2,62 \times 10^{-3}$ mL
H.1B $C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$
I.1B (a) no electrolito, no conduce la electricidad; (b) electrolito fuerte, conduce la electricidad
I.2B $3\ Hg_2^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow (Hg_2)_3(PO_4)_2(s)$
I.3B $SrCl_2$ y Na_2SO_4; $Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow SrSO_4(s)$
J.1B (a) ninguno; (b) ácido; (c) ácido; (d) base
J.2B $3\ Ca(OH)_2(aq) + 2\ H_3PO_4(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\ H_2O$
K.1B El Cu^+ se oxida; el I_2 se reduce.
K.2B (a) × + 3(–2) = –2; × = +4 para el S; (b) × + 2(–2) = –1; × = +3 para el N; (c) × + 1 + 3(–2) = 0; ×= +5 para el Cl
K.3B H_2SO_4 es el agente oxidante (S se reduce de +6 a +4); NaI es el agente reductor (I se oxida de –1 a +5).
K.4B $2\ Ce^{4+}(aq) + 2\ I^-(aq) \longrightarrow 2\ Ce^{3+}(aq) + I_2(s)$
L.1B (2 moles de Fe)/(1 moles de Fe_2O_3) × 25 moles de Fe_2O_3 = $5,0 \times 10^1$ moles de Fe
L.2B 2 moles de CO_2/1 mol de $CaSiO_3$; moles de CO_2 = ($3,00 \times 10^2$ g)/(44,01 g·mol^{-1}) = 6,82 moles.
(1 mol de $CaSiO_3$/2 moles de CO_2) × (6,82 moles de CO_2) = 3,41 moles de $CaSiO_3$; (3,41 moles de $CaSiO_3$) × (116,17 g·mol^{-1} de $CaSiO_3$) = 396 g $CaSiO_3$.
L.3B $2\ KOH + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\ H_2O$; 2 moles de KOH/1 mol de H_2SO_4; (0,255 moles de KOH/L) × (0,025 L) = $6,375 \times 10^{-3}$ moles de KOH; ($6,375 \times 10^{-3}$ moles de KOH) × (1 mol de H_2SO_4)/(2 moles de KOH) = $3,19 \times 10^{-3}$ moles de H_2SO_4; ($3,19 \times 10^{-3}$ moles de H_2SO_4)/(0,01645 L) = 0,194 M H_2SO_4
L.4B (0,100 × 0,02815) moles de $KMnO_4$ × (5 moles de As_4O_6)/(8 moles de $KMnO_4$) × 395,28 g·mol^{-1} = $6,96 \times 10^{-2}$ g de As_4O_6
M.1B $2\ Fe_2O_3 \longrightarrow 4\ Fe^0 + 3\ O_2$; (15 kg Fe_2O_3)/159,69 g·mol–$^{-1}$) × (2 moles de Fe)/(1 mol de Fe_2O_3) × (55,85 g·mol^{-1}) = 10,5 kg Fe; 8,8 kg/10,5 kg × 100% = rendimiento del 84%
M.2B $2\ NH_3 + CO_2 \longrightarrow OC(NH_2)_2 + H_2O$; moles de NH_3 = ($14,5 \times 10^3$ g)/(17,034 g·mol^{-1}) = 851 moles de NH_3; moles de CO_2 = ($22,1 \times 10^3$ g)/(44,01 g·mol^{-1}) = 502 moles de CO_2; 2 moles de NH_3/1 mol de CO_2 (a) NH_3 es el reactivo limitante. (851 moles de NH_3/2) < 502 moles de CO_2. (b) 2 moles de NH_3/1 mol de urea. Pueden producirse 426 moles de urea = 25,6 kg de urea.
(c) (502 – 426) moles = 76 moles de CO_2 en exceso = 3,3 kg CO_2.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

10.10B $[H_3O^+] = 10^{-2,35} = 4,5 \times 10^{-3}$;
$K_a = (4,5 \times 10^{-3})^2/(0,50 - 4,5 \times 10^{-3}) = 4,1 \times 10^{-5}$
10.11B $1,0 \times 10^{-6} = x^2/(0,012 - x) \approx x^2/0,012$; $x = 1,1 \times 10^{-4} = [OH^-]$; pOH = 3,96; pH = 14,00 – 3,96 = 10,04. Porcentaje protonado = $[(1,1 \times 10^{-4})/0,012] \times 100 = 0,92\%$.
10.12B (a) El CO_3^{2-} es la base conjugada del HCO_3^- el cual es un ácido débil; por lo tanto, las solución acuosa es básica. (b) $K_a(Al(H_2O)_6^{3+}) = 1,4 \times 10^{-5}$; por lo tanto, la solución es ácida. (c) K^+ es un "catión neutro" y NO_3^- es una base conjugada de un ácido fuerte; por lo tanto, la solución acuosa es neutra.
10.13B $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$; $K_b(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a(NH_4^+) = (1,0 \times 10^{-14})/(1,8 \times 10^{-5}) = 5,6 \times 10^{-10}$; $K_a = 5,6 \times 10^{-10} = x^2/(0,10 - x) \approx x^2/0,10$, $x = 7,5 \times 10^{-6}$; pH = $-\log (7,5 \times 10^{-6}) = 5,12$
10.14B $F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$; $K_a(HF) = 3,5 \times 10^{-4}$; $K_b(F^-) = (1,0 \times 10^{-14})/(3,5 \times 10^{-4}) = 2,9 \times 10^{-11}$; $K_b = 2,9 \times 10^{-11} = x^2/(0,020 - x) = x^2/0,020$; $x = 7,56 \times 10^{-7}$; pOH = 6,12; pH = 14,00 – 6,12 = 7,88
10,15B $pK_{a1}(H_3PO_4) = 2,12$; $pK_{a2}(H_3PO_4) = 7,21$; pH = 1/2(2,12 + 7,21) = 4,66
10.16B $[Cl^-] = 0,50$ mol·L^{-1}; $^+NH_3CH_2COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_2CH_2COOH(aq) + H_3O^+(aq)$, $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-3}$; $NH_2CH_2COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_2CH_2CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$, $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-10}$; $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-3} = x^2/(0,50 - x)$; debemos resolver la ecuación cuadrática $x^2 + (4,5 \times 10^{-3})\,x - 0,00225 = 0$.
$x = 0,045$ moles·L$^{-1} = [H_3O^+] = [NH_2CH_2COOH]$; $[^+NH_3CH_2COOH] = 0,50 - 0,045$ moles·L$^{-1} = 0,45$ moles·L^{-1}.
$K_{a2} = 1,7 \times 10^{-10} = 0,045x/0,045$; $x = 1,7 \times 10^{-10} = [NH_2CH_2CO_2^-]$; $[OH^-] = K_w[H_3O^+] = (1,0 \times 10^{-14})/0,045 = 2,2 \times 10^{-13}$ mol·L^{-1}
Concentraciones de todas las especies: $[Cl^-] = 0,50$ moles·L^{-1}; $[^+NH_3CH_2COOH] = 0,45$ moles·L^{-1}; $[H_3O^+] = 0,045$ moles·L^{-1}; $[NH_2CH_2COOH] = 0,045$ moles·$^{-1}$; $[NH_2CH_2CO_2^-] = 1,7 \times 10^{-10}$ moles·L^{-1}; $[OH^-] = 2,2 \times 10^{-13}$ moles·L^{-1}.
10.17B $[H_3O^+]^2 + [NaOH]_{inicial}[H_3O^+] - K_w = 0$;
$x^2 + (2,0 \times 10^{-7})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$; $[H_3O^+] = x = 4,1 \times 10^{-8}$ moles·L^{-1}; pH = $-\log (4,1 \times 10^{-8}) = 7,38$
10.18B $K_a(HIO) = 2,3 \times 10^{-11}$; $[H_3O^+] = [(1,0 \times 10^{-14}) + (2,3 \times 10^{-11}) \times (1,0 \times 10^{-2})]^{1/2}$; $[H_3O^+] = 4,9 \times 10^{-7}$;
pH = 6,31

Capítulo 11

11.1B $K_a = (1,0 \times 10^{-14})/(1,8 \times 10^{-5}) = 5,6 \times 10^{-10}$; pH = $-\log(5,6 \times 10^{-10}) + \log (0,030/0,040) = 9,13$
11.2B $[CH_3CO_2^-] = 0,040 - 0,020 = 0,020$ mol·L^{-1}; $[CH_3COOH] = 0,080 + 0,020 = 0,100$ moles·L^{-1}; pH = 4,75 + log (0,020/0,100) = 4,05; $pH_{final} - pH_{inicial}$ = 4,05 – 4,45 = –0,4 (un descenso de 0,4)
11.3B $(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$, porque el $pK_a = 9,81$, el cual es cercano a 10.
11.4B $pH - pK_a = 3,50 - 4,19 = -0,69$;
$[C_6H_5CO_2^-]/[C_6H_5COOH] = 10^{-0,69} = 0,20$

11.5B Cantidad de H_3O^+ agregado $= 0,012\ L \times \dfrac{0,340\ mol}{1\ L} =$ 0,004 08 mol; cantidad de OH^- remanentes = 0,006 25 – 0,004 08 mol = 0,002 17 mol; $[OH^-] =$ 0,002 17 mol/(0,0120 + 0,0250) L = 0,0586 moles·L^{-1}; pOH = 1,232; pH = 14,00 – 1,232 = 12,77
11.6B Cantidad inicial de $NH_3 = 0,025\ L \times (0,020$ mol·L$^{-1}) = 5,0 \times 10^{-4}$ mol; volumen de HCl adicionado = $(5,0 \times 10^{-4}$ mol)/(0,015 mol·L^{-1}) = 0,0333 L; $[NH_4^+] = (5,0 \times 10^{-4}$ mol)/(0,033 33 + (0,025 00) L = 0,0086 moles·L^{-1};
$K_a = [H_3O^+][NH_3]/[NH_4^+] = 5,6 \times 10^{-10} = (x)^2/(0,0086 - x) \approx x^2/0,0086$; $[H_3O^+] = x = 2,2 \times 10^{-6}$ moles·L^{-1}; pH = 5,66
11.7B Volumen final de solución = 25,00 + 15,00 mL = 40,00 mL; cantidad de HCO_2^- formado = cantidad de OH^- agregado = (0,150 moles·L^{-1}) × (15,00 mL) = 2,25 mmoles; cantidad de HCOOH restante = 2,50 – 2,25 mmoles = 0,25 mmoles; $[HCOOH] = (0,25 \times 10^{-3}$ mol)/(0,040 00 L) = 0,062 moles·L^{-1}; $[HCO_2^-] = (2,25 \times 10^{-3}$ moles)/(0,04000 L) = 0,0562 moles·L^{-1}; pH = 3,75 + log (0,0562/0,0062) = 4,71
11.8B (a) Cantidad de $H_3PO_4 = (0,030\ L)(0,010$ moles·L$^{-1}) = 3,0 \times 10^{-4}$ moles; en el primer punto estequiométrico, la cantidad inicial de H_3PO_4 = cantidad de NaOH agregado; volumen de NaOH = $3,0 \times 10^{-4}$ moles/0,020 moles·L$^{-1} = 0,015$ L, o 15 mL. (b) 2(15 mL) = 30, mL.
11.9B $(0,020\ L)(0,100$ mol·L$^{-1}) = 0,0020$ moles de H_2S; (0,0020 mol)/(0,300 mol·L^{-1}) = 0,0067 L, o 6,7 mL de NaOH para el primer punto estequiométrico y 2 × 6,7 mL = 13,4 mL para el segundo punto estequiométrico. (a) Antes del primer punto estequiométrico; $H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$; las principales especies presentes son Na^+, H_2S, y HS^-. (b) En el segundo punto estequiométrico, el equilibrio principal es $S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$; las especies presentes son Na^+ y S^{2-} (también HS^- y OH^- porque S^{2-} tiene un K_b relativamente grande).
11.10B $K_{ps} = [Ag^+][Br^-] = (8,8 \times 10^{-7})^2 = 7,7 \times 10^{-13}$
11.11B $K_{ps} = [Pb^{2+}][F^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$; $3,7 \times 10^{-8} = 4s^3$; $s = 2,1 \times 10^{-3}$ mol–L^{-1}
11.12B En $CaBr_2(aq)$ 0,10 M, $[Br^-] = 2(0,10$ mol·L$^{-1}) = 0,20$ mol·L^{-1}; $s = [Ag^+] = K_{ps}/[Br^-] = (7,7 \times 10^{-13})/(0,20) = 3,8 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}
11.13B $[Ba^{2+}] = (1,0 \times 10^{-3}$ mol·L$^{-1})(100$ mL/300 mL) = $3,3 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}; $[F^-] = (1,0 \times 10^{-3}$ mol·L$^{-1}) \times (200$ mL/300 mL) = $6,7 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}.
$Q_{ps} = (3,3 \times 10^{-4})(6,7 \times 10^{-4})^2 = 1,5 \times 10^{-10} < K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$; por lo tanto, no se forma ningún precipitado de BaF_2.
11.14B Para que el $PbCl_2$ precipite, $[Cl^-] = (K_{ps}/[Pb^{2+}])^{1/2} = (1,6 \times 10^{-5}/0,020)^{1/2} = 2,8 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Para que el AgCl precipite, $[Cl^-] = (K_{ps}/[Ag^+]) = (1,6 \times 10^{-10}/0,0010) = 1,6 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}. Por lo tanto, el AgCl precipita primero a $[Cl^-] = 1,6 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}, y luego el $PbCl_2$ precipita a $[Cl^-] = 2,8 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.
11.15B $CuS(s) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$; $K = (1,3 \times 10^{-36}) \times (1,2 \times 10^{13}) = 1,6 \times 10^{-23}$; $K = [Cu(NH_3)_4^{2+}][S^{2-}]/[NH_3]^4 = 1,6 \times 10^{-23} = x^2/(1,2 - 4x)^4 = x^2/(1,2)^4$; $x/(1,2)^2 = 4,0 \times 10^{-12}$; $x = [S^{2-}] = 5,8 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}

Capítulo 12

12.1B Reducción: $(8\ H^+ + MnO_4^- + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O) \times 2$; oxidación: $(H_2O + H_2SO_3 \longrightarrow HSO_4^- + 2\ e^- + 3\ H^+) \times 5$; reacción neta: $H^+(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + 5\ H_2SO_3(aq) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 5\ HSO_4^-(aq) + 3\ H_2O(l)$
12.2B Oxidación: $(3\ I^- \longrightarrow I_3^- + 2\ e^-) \times 8$; reducción: $9\ H_2O + 16\ e^- + 3\ IO_3^- \longrightarrow I_3^- + 18\ OH^-$; reacción neta: $3\ H_2O(1) + IO_3^-(aq) + 8\ I^-(aq) \longrightarrow 3\ I_3^-(aq) + 6\ OH^-(aq)$
12.3B Las hemirreacciones para la pila de plata se encuentran en el cuadro 12.2. A partir de estas hemirreacciones, $n = 2$. $\Delta G = -(2)(9,6485 \times 10^4$ C·mol$^{-1})(1,6$ V) = -3.09×10^5 C·V·mol$^{-1} = -310$, kJ·mol^{-1}.
12.4B $Mn(s)|Mn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq), Cu^+(aq)|Pt(s)$

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

(b) $CuSO_4(aq) + Na_2S(aq) \longrightarrow CuS(s) + Na_2SO_4(aq)$
ecuación iónica completa:
$Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\ Na^+(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CuS(s) + 2\ Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
ecuación iónica neta: $Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CuS(s)$
iones espectadores: Na^+, SO_4^{2-}
(c) $3\ FeCl_2(aq) + 2\ (NH_4)_3PO_4(aq) \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + 6\ NH_4Cl(aq)$
ecuación iónica completa:
$3\ Fe^{2+}(aq) + 6\ Cl^-(aq) + 6\ NH_4^+(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s) + 6\ NH_4^+(aq) + 6\ Cl^-(aq)$
ecuación iónica neta: $3\ Fe^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2(s)$
iones espectadores: Cl^-, NH_4^+
$K_2C_2O_4(aq) + Ca(NO_3)_2(aq) \longrightarrow CaC_2O_4(s) + 2\ KNO_3(aq)$
ecuación iónica completa:
$2\ K^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) + Ca^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) \longrightarrow CaC_2O_4(s) + 2\ K^+(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$
ecuación iónica neta: $Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow CaC_2O_4(s)$
iones espectadores: K^+, NO_3
(e) $NiSO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Ni(NO_3)_2(aq) + BaSO_4(s)$
ecuación iónica completa:
$Ni^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) + BaSO_4(s)$
ecuación iónica neta: $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s)$
iones espectadores: Ni^{2+}, NO_3
I.13 (a) $Ba(CH_3CO_2)_2(aq) + Li_2CO_3(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + 2\ LiCH_3CO_2(aq)$
ecuación iónica completa:
$Ba^{2+}(aq) + 2\ CH_3CO_2^-(aq) + 2\ Li^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + 2\ Li^+(aq) + 2\ CH_3CO_2^-(aq)$
ecuación iónica neta: $Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow BaCO_3(s)$
(b) $2\ NH_4Cl(aq) + Hg_2(NO_3)_2(aq) \longrightarrow 2\ NH_4NO_3(aq) + Hg_2Cl_2(s)$
ecuación iónica completa:
$2\ NH_4^+(aq) + 2\ Cl^-(aq) + Hg_2^{2+} + 2\ NO_3^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\ NH_4^+(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$
ecuación iónica neta: $Hg_2^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s)$
(c) $Cu(NO_3)_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Ba(NO_3)_2(aq)$
ecuación iónica completa:
$Cu^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$
ecuación iónica neta: $Cu^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$
I.15 (a) $AgNO_3$ y Na_2CrO_4; (b) $CaCl_2$ y Na_2CO_3; (c) $Cd(ClO_4)_2$ y $(NH_4)_2S$
I.17 (a) $2\ Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2SO_4(s)$
(b) $Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow HgS(s)$
(c) $3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$
(d) En la parte (a), $AgNO_3$ y Na_2SO_4; Na^+, NO_3^-.
En la parte (b), $Hg(CH_3CO_2)_2$ y Li_2S; Li^+, $CH_3CO_2^-$.
En la parte (c), $CaCl_2$ y K_3PO_4; K^+, Cl^-.
I.19 Precipitado blanco = AgCl(s), Ag^+; ningún precipitado con H_2SO_4, ningún Ca^{2+}; precipitado negro = ZnS, Zn^{2+}
I.21 (a) $2\ NaOH(aq) + Cu(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + 2\ NaNO_3(aq)$
ecuación iónica completa:
$2\ Na^+(aq) + 2\ OH^-(aq) + Cu^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + 2\ Na^+(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$
ecuación iónica neta
$Cu^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$; (b) 0,0333 M Na^+
I.23 (a) 0,240 M; (b) 141 g K^+; (c) $MgCrO_4$
I.25 Ag_2CrO_4; 41,5 g
J.1 (a) Base; (b) ácido; (c) base; (d) ácido; (e) base
J.3 (a) Ecuación global:
$HF(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaF(aq) + H_2O(l)$
ecuación iónica completa:
$HF(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + F^-(aq) + H_2O(l)$
ecuación iónica neta: $HF(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow F^-(aq) + H_2O(l)$
(b) ecuación global:
$(CH_3)_3\ N(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NHNO_3(aq)$
ecuación iónica completa:
$(CH_3)_3N(aq) + H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O(l)$
ecuación iónica neta:
$(CH_3)_3N(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow (CH_3)_3NH^+(aq) + H_2O(l)$
(c) ecuación global: $LiOH(aq) + HI(aq) \longrightarrow LiI(aq) + H_2O(l)$
ecuación iónica completa:
$Li^+(aq) + OH^-(aq) + H_3O^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow Li^+(aq) + I^-(aq) + 2\ H_2O(l)$
J.5 (a) $HBr(aq) + KOH(aq) \longrightarrow KBr(aq) + H_2O(l)$
(b) $Zn(OH)_2(aq) + 2\ HNO_2(aq) \longrightarrow Zn(NO_2)_2(aq) + 2\ H_2O(l)$
(c) $Ca(OH)_2(aq) + 2\ HCN(aq) \longrightarrow Ca(CN)_2(aq) + 2\ H_2O(l)$
(d) $3\ KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow K_3PO_4(aq) + 3\ H_2O(l)$
J.7 (a) ácido: $H_3O^+(aq)$; base: $CH_3NH_2(aq)$. (b) ácido: HCl(aq); base: $C_2H_5NH_2(aq)$. (c) ácido: HI(aq); base: CaO(s).
J.9 (a) CHO_2; (b) $C_2H_2O_4$;
(c) $(COOH)_2(aq) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\ H_2O(l)$
ecuación iónica neta:
$(COOH)_2(aq) + 2\ OH^- \longrightarrow C_2O_4^{2-}(aq) + 2\ H_2O(l)$
J.11 (a) $C_6H_5O^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_6H_5OH(aq) + OH^-(aq)$
(b) $ClO^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + OH^-(aq)$
(c) $C_5H_5NH^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_5H_5N(aq) + H_3O^+(aq)$
(d) $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$
J.13 (a) (I) $AsO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HAsO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq)$
(II) $HAsO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2AsO_4^-(aq) + OH^-(aq)$
(III) $H_2AsO_4^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3AsO_4(aq) + OH^-(aq)$
(b) 0,505 moles de Na^+
K.1 (a) $2\ NO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$
(b) $S_8(s) + 16\ Na(s) \longrightarrow 8\ Na_2S(s)$
(c) $2\ Cr^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$
(d) $2\ As(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AsCl_3(l)$
K.3 (a) $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$
(b) $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$
(c) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$
(d) $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$
K.5 (a) +4; (b) +4; (c) –2; (d) +5; (e) +1; (f) 0
K.7 (a) +2; (b) +2; (c) +6; (d) +4; (e) +1
K.9 (a) El metanol se oxida, el $O_2(g)$ se reduce. (b) El Mo se reduce, *algo* del azufre se oxida. (c) El Tl^+ se oxida al igual que se reduce.
K.11 (a) El Cl_2 se reducirá más fácilmente y por lo tanto es un agente oxidante más fuerte que el Cl^-. (b) El N_2O_5 será un agente oxidante más fuerte debido a que se reducirá más rápidamente. El N^{5+} aceptará e^- más fácilmente que el N^+.
K.13 (a) Agente oxidante: H^+ en el HCl(aq); agente reductor: Zn(s). (b) agente oxidante: $SO_2(g)$; agente reductor: $H_2S(g)$. (c) agente oxidante: $B_2O_3(s)$; agente reductor: Mg(s).
K.15 (a) $ClO_3^- \longrightarrow ClO_2$, el Cl va de +5 a +4;
agente reductor. (b) $SO_4^{2-} \longrightarrow S^{2-}$, S va desde +6 a –2; agente reductor, (c) $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2$, Mn va desde +2 a +4; agente

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

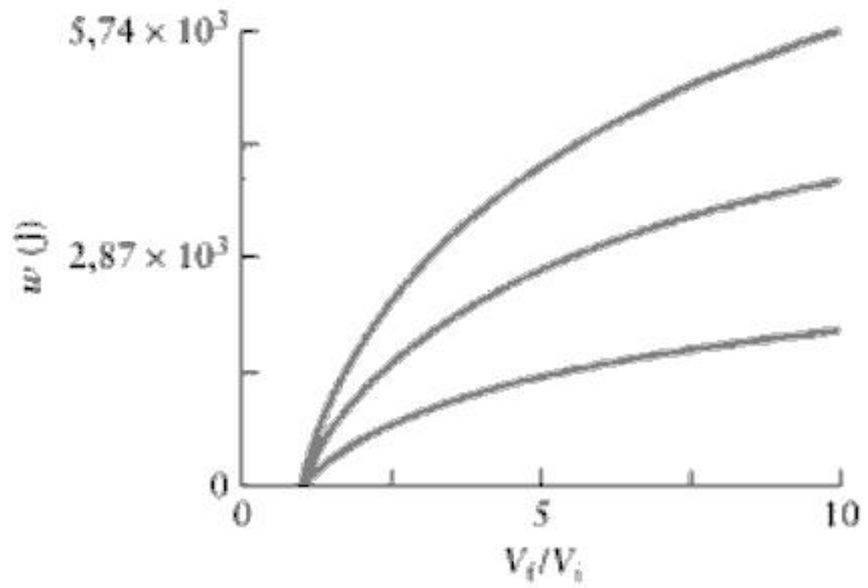
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

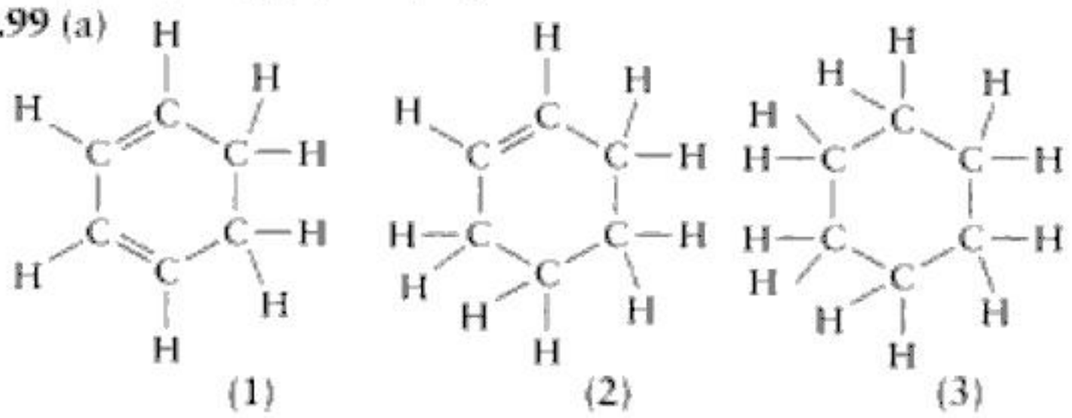
Capítulo 6

6.1 (a) aislado; (b) cerrado; (c) aislado; (d) abierto; (e) cerrado; (f) abierto
6.3 (a) 29 J; (b) positivo
6.5 +864 kJ
6.7 (a) sobre; (b) 490 J
6.9 +5500 kJ
6.11 −1626 kJ
6.13 (a) verdadero si no se realiza trabajo; (b) siempre verdadero;
(c) siempre falso; (d) verdadero solo si w = 0; (e) siempre verdadero
6.15 (a) 256,3 kJ; (b) 94,3%
6.17 (a) 25 °C
6.19 14,8 kJ·(°C)$^{-1}$
6.21 (a) −226 J; (b) −326 J
6.23 NO_2. Las moléculas más complejas tienen más vibraciones en las cuales la energía puede almacenarse.
6.25 (a) −90,6 J; (b) −54,4 J
6.27 (a) $\frac{5}{2}R$; (b) $3R$; (c) $\frac{3}{2}R$; (d) $\frac{5}{2}R$
6.29 $2{,}49 \times 10^{27}$ fotones
6.31 (a) Cu; (b) 8,90 g·cm^{-3}
6.33 (a) 8,22 kJ·mol^{-1}; (b) 43,5 kJ·mol^{-1}
6.35 33,4 kJ
6.37 31 °C
6.39 (a) 448 kJ; (b) $1{,}47 \times 10^3$ kJ; (c) 352 g
6.41 (a) 19,2 g; (b) $-1{,}3 \times 10^{-5}$ kJ
6.43 (a) $1{,}9 \times 10^5$ kJ; (b) $7{,}6 \times 10^5$ kJ
6.45 +7 kJ
6.47 31 °C
6.49 $+23{,}9 \times 10^3$ kJ·L^{-1}
6.51 +1,90 kJ·mol^{-1}
6.53 −197,78 kJ
6.55 −312 kJ·mol^{-1}
6.57 −2987 kJ·mol^{-1}
6.59 −184,6 kJ·mol^{-1}
6.61 +11,3 kJ
6.63 −444 kJ·mol^{-1}
6.65 (a) −286 kJ·mol^{-1}; (b) −257 kJ·mol^{-1}; (c) +227 kJ·mol^{-1}; (d) −1 kJ·mol^{-1}
6.67 2564 kJ·mol^{-1}
6.69 (a) −412 kJ·mol^{-1}; (b) 673 kJ·mol^{-1}; (c) +63 kJ·mol^{-1}
6.71 (a) −597 kJ·mol^{-1}; (b) −460 kJ·mol^{-1}; (c) 0 kJ·mol^{-1}
6.73 (a) +248 kJ·mol^{-1}; (b) −45 kJ·mol^{-1}; (c) −115 kJ·mol^{-1}
6.75 aproximadamente +228 kJ
6.77 (a) 33,93 kJ·mol^{-1}; (b) 30,94 kJ·mol^{-1}.
(c) C_p varía con la temperatura.
6.79 Si eleváramos la temperatura de la sustancia de T_1 a T_2, entonces la entalpía de la sustancia se incrementaría de H_1 a H_2, donde $H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$. Por lo tanto, la entalpía de cualquier reactivo o producto en la temperatura final está relacionada con la entalpía en la temperatura inicial por $H_2 = H_1 + C_p(T_2 - T_1)$. Esta expresión se aplica a todas las sustancias que participan en la reacción y por lo tanto $\Delta H_{r2}^\circ = H_{m,2}^\circ(\text{productos}) - H_{m,2}^\circ(\text{reactivos}) = [H_{m,1}^\circ(\text{productos}) + C_{P,m}(\text{productos})(T_2 - T_1)] - [H_{m,1}^\circ(\text{reactivos}) + C_{P,m}(\text{reactivos})(T_2 - T_1)] = H_{m,1}^\circ(\text{productos}) - H_{m,1}^\circ(\text{reactivos}) + [C_P(\text{productos}) - Cp(\text{reactivos})] \times (T_2 - T_1) = + \Delta C_p(T_2 - T_1)$, que es la ley de Kirchhoff.
6.81 132,1 kJ
6.83 12,71 kJ·mol^{-1}

6.85 (a) $n =$ [1,0] $T =$ [300] $V_f/V_i =$ [1] to [10]



(b) Más. (c) La segunda expansión produce menos trabajo.
6.91 (a) +131,29 kJ·mol^{-1}, endotérmico; (b) +623 kJ
6.93 (a) 14,7 mol; (b) $4{,}20 \times 10^3$ kJ
6.87 3 g
6.89 (a) $C_6H_5NH_2(l) + \frac{31}{4}\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + \frac{7}{2}\,H_2O(l) + \frac{1}{2}\,N_2(g)$;
(b) $m_{CO_2} = 0.4873$ g, $m_{H_2O} = 0.1188$ g, $m_{N_2} = 0.02639$ g;
(c) 0.999 atm
6.95 −3,72 kJ; (b) −3135,5 kJ; (c) −3141,7 kJ
6.97 (a) −1,33 kJ; (b) −53,2 kJ·mol^{-1}.
6.99 (a)



(b) −372 kJ. (c) −205,4 kJ·mol^{-1}.
(d) La hidrogenación del benceno es mucho menos exotérmica que la predicha por las estimaciones de entalpía de enlace. Parte de esta diferencia puede deberse a la inexactitud inherente a la utilización de valores promedio, pero la diferencia es tan grande que ésta no puede ser la única explicación. Como podría esperarse, la energía de resonancia del benceno lo hace más estable de lo que se esperaría al tratarlo como un grupo de tres enlaces dobles aislados y tres enlaces simples aislados. La diferencia en estos dos valores [−205 kJ − (−372 kJ) = 167 kJ] es una medida de cuánto más estable es el benceno que lo que la estructura de Kekulé predeciría.
6.101 (a) +2326 kJ·mol^{-1}. (b) +3547 kJ. (c) Más estable. (d) 20 kJ por átomo de carbono. (e) 25 kJ por átomo de carbono. (f) Hay una estabilización levemente menor por átomo de carbono en C_{60} que en el benceno, lo cual encaja con las expectativas, porque la molécula de C_{60} está obligada por su geometría a ser curva.
6.103 A partir de las ecuaciones de combustión, podemos ver que las diferencias son (1) el consumo de 18/4 moles más de $O_2(g)$ y (2) la producción de 3 moles más de $H_2O(l)$ en la combustión de la anilina. Debido a que el ΔH_f° del $O_2(g)$ es 0, la diferencia neta será la producción de 3 moles más de $H_2O(l)$, o −857,5 kJ.
6.105 (a) 33,5 g. (b) La masa molar de la sacarosa es 71% mayor que la del ácido láurico, mientras que la sacarosa produce 23% menos energía en su conversión a dióxido de carbono y agua que el ácido láurico.
6.107 (a) −20,5 kJ·mol^{-1}; (b) ácido fumárico; ΔU_c
6.109 (a) 1,5 L; (b) $SO_2(g)$; (c) 1,1 L; (d) +40 J, sobre el sistema; (e) −2970 J, el calor abandona el sistema; (f) −2930 J.

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

10.25 (a) $HClO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO_2^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][ClO_2^-]}{[HClO_2]}$$

$$ClO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO_2(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[HClO_2][OH^-]}{[ClO_2^-]}$$

(b) $HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

(c) $C_6H_5OH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5O^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$$

$$C_6H_5O^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5OH(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[C_6H_5OH][OH^-]}{[C_6H_5O^-]}$$

10.27 $(CH_3)_2NH_2^+$ (14,00 − 3,27 = 10,73) < $^+NH_3OH$ (14,00 − 7,97 = 6,03) < HNO_2 (3,37) < $HClO_2$ (2,00)

10.29 F^- (14,00 − 3,45 = 10,55) < $CH_3CO_2^-$ (14,00 − 4,75 = 9,25) < C_5H_5N (8,75) ≪ NH_3 (4,75)

10.31 (a) Fuerte; (b) débil; (c) débil; (d) débil; (e) débil; (f) fuerte; (g) débil

10.33 Para los oxácidos, mientras mayor sea el número de átomos de O altamente electronegativos unidos al átomo central, más fuerte es el ácido. Este efecto está relacionado al número de oxidación incrementado del átomo central a medida que el número de átomos de O aumenta. Por lo tanto, HIO_3 es el ácido más fuerte, con el menor pK_a.

10.35 (a) El HCl es el ácido más fuerte porque su fuerza de enlace es mucho más débil que la del enlace en HF. (b) El $HClO_2$ es más fuerte porque hay un átomo más de O unido al átomo de Cl, lo cual ayuda a atraer los electrones fuera del enlace H—O. (c) El $HClO_2$ es más fuerte debido a que el Cl tiene mayor electronegatividad que el Br. (d) El $HClO_4$ es el más fuerte porque el Cl tiene mayor electronegatividad que el P. (e) El HNO_3 es más fuerte por la misma razón que la dada en la parte (b). (f) El H_2CO_3 es más fuerte debido a que el C tiene mayor electronegatividad que el Ge.

10.37 (a) El grupo $—CCl_3$ atrae electrones con más fuerza que el grupo $—CH_3$, lo que hace del ácido tricloroacético el ácido más fuerte. (b) El grupo $—CH_3$ tiene propiedades de dador de electrones, lo cual significa que atrae electrones con menos fuerza que el —H unido al grupo carboxilo en el ácido fórmico. Por lo tanto, el ácido fórmico es levemente más fuerte que el ácido acético.

10.39 (a) El ácido nitroso es un ácido más fuerte que el ácido acético y, por lo tanto, el ión acetato es una base más fuerte que el ión nitrito. Debido a que la definición de un ácido fuerte es aquella que favorece los productos en la reacción de desprotonación, la presencia de los iones acetato cambiará la reacción de desprotonación del ácido nitroso hacia los productos al consumir protones, haciendo que el ácido nitroso se comporte como un ácido fuerte. El ácido carbónico es un ácido más débil que el ácido acético y, por lo tanto, no se comportará como un ácido fuerte en presencia del ácido acético. (b) El amoníaco actuará como una base fuerte debido a que su ácido conjugado, el ión amonio, es un ácido más débil que el ácido acético. La presencia del ácido acético desplazará la reacción $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ hacia los productos.

10.41 Mientras más grande sea la K_a, más fuerte será el ácido correspondiente. 2,4,6-triclorofenol es el ácido más fuerte porque los átomos de cloro tienen mayor poder de atracción de electrones que los átomos de hidrógeno presentes en el fenol no sustituido.

10.43 (d) < (a) < (b) < (c). Las aminas en las cuales el átomo de nitrógeno del grupo amino está unido a un anillo aromático como el benceno parecen ser más débiles que el amoníaco, que es más débil que las alquilaminas.

10.45 (a) pH = 2,64, pOH = 11,36. (b) pH = 0,74, pOH = 13,26. (c) pH = 2,14, pOH = 11,86. (d) La acidez se incrementa cuando los átomos de hidrógeno en el grupo metilo del ácido acético son reemplazados por átomos que tienen una mayor electronegatividad, como el cloro. Véase también el ejercicio 10.37.

10.47 (a) pOH = 3,00, pH = 11,00, protonado en un 1,8%; (b) pOH = 4,38, pH = 9,62, protonado en un 0,026%; (c) pOH = 2,32, pH = 11,68, protonado en un 1,4%; (d) pOH = 3,96, pH = 10,04, protonado en un 2,5%

10.49 (a) $K_a = 0,09$, $pK_a = 1,0$; (b) $K_b = 5,6 \times 10^{-4}$, $pK_b = 3,25$

10.51 (a) 0,021 $mol \cdot L^{-1}$; (b) 0,015 $mol \cdot L^{-1}$

10.53 pH = 4,21, $K_a = 6,2 \times 10^{-5}$

10.55 pH = 11,83, $K_b = 4,8 \times 10^{-4}$

10.57 3,0%

10.59 (a) menor de 7, $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$; (b) mayor de 7, $H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$; (c) mayor de 7, $H_2O(l) + F^-(aq) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$; (d) neutra; (e) menor de 7, $Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_5OH^{2+}(aq)$; (f) menor de 7, $Cu(H_2O)_6^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cu(H_2O)_5OH^+(aq)$

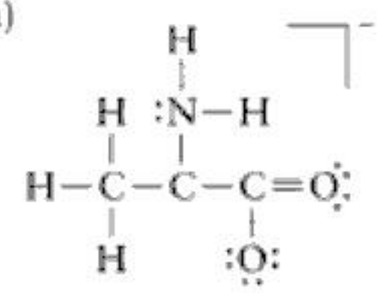
10.61 (a) 9,28; (b) 5,00; (c) 3,06; (d) 11,56

10.63 pH = 5,42

10.65 (a) 9,04; (b) 4,74

10.67 (a) $1,8 \times 10^{-6}$ $mol \cdot L^{-1}$; (b) 5,26

10.69 (a)



(b) 6,11

10.71 (a) $H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$, $HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$; (b) $H_3AsO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2AsO_4^-(aq)$, $H_2AsO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HAsO_4^{2-}(aq)$, $HAsO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + AsO_4^{3-}(aq)$; (c) $C_6H_4(COOH)_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(COOH)CO_2^-(aq)$, $C_6H_4(COOH)CO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(CO_2)_2^{2-}(aq)$

10.73 0,80

10.75 (a) 4,18; (b) 1,28; (c) 3,80

10.77 (a) 4,37; (b) 4,37

10.79 (a) 4,55; (b) 6,17

10.81 $[H_2CO_3] = 0,0455$ $mol \cdot L^{-1}$; $[H_3O^+] = [HCO_3^-] = 1,4 \times 10^{-4}$ $mol \cdot L^{-1}$; $[CO_3^{2-}] = 5,6 \times 10^{-11}$ $mol \cdot L^{-1}$; $[OH^-] = 7,1 \times 10^{-11}$ $mol \cdot L^{-1}$

10.83 $[H_2CO_3] = 2,3 \times 10^{-8}$ $mol \cdot L^{-1}$; $[OH^-] = [HCO_3^-] = 0,0028$ $mol \cdot L^{-1}$; $[CO_3^{2-}] = 0,0428$ $mol \cdot L^{-1}$; $[H_3O^+] = 3,6 \times 10^{-12}$ $mol \cdot L^{-1}$

10.85 (a) HA^-; (b) A^{2-}; (c) H_2A

10.87 $[HSO_3^-] = 0,14$ $mol \cdot L^{-1}$; $[H_2SO_3] = 3,2 \times 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$; $[SO_3^{2-}] = 0,0054$ $mol \cdot L^{-1}$

10.89 (a) 6,54; (b) 2,12; (c) 1,49

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

nitrógeno central tiene un número de oxidación +1, pero asignar el mismo número de oxidación $-\frac{1}{3}$ a los tres átomos. Tampoco es estrictamente acertado. (d) Con frecuencia esta situación surge cuando un elemento se une a otros átomos del mismo tipo.

15.61 $I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2$

15.63 Oxidación: $As_2S_3(s) + 8\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_3AsO_4(aq) + 3\ H_2S(aq) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$; reducción: $H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l)$; general: $As_2S_3(s) + 2\ H_2O_2(aq) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_3AsO_4(aq) + 3\ H_2S(aq)$

15.65 Esta razón, $\Delta H_{vap}/T_e$, es la entropía de vaporización. El puente de hidrógeno es mucho más fuerte en el $H_2O(l)$ que en el $H_2S(l)$. Por lo tanto el $H_2O(l)$ tiene una configuración mas ordenada que el $H_2S(l)$. En consecuencia, el cambio en la entropía de la transformación al estado gaseoso es mayor para el H_2O que para el H_2S.

15.67 Vea la página web para las estructuras de los óxidos de fósforo(III) y fósforo(V). La estructura básica de las dos moléculas es la misma. Los átomos de fósforo se encuentran en una disposición tetraédrica en la cual hay átomos de oxígeno que conectan a los otros átomos de fósforo. En el óxido de fósforo(V), un átomo de oxígeno terminal adicional está unido a cada átomo de fósforo. En el óxido de fósforo(III), cada átomo de oxígeno tiene una carga formal de 0, al igual que cada átomo de fósforo. Lo mismo es cierto en el óxido de fósforo(V). De acuerdo a las estructuras de Lewis, todos los enlaces P—O en el óxido de fósforo(III) tienen un orden de enlace de 1; en el óxido de fósforo(V), el orden de enlace entre los átomos de oxígeno terminales y los átomos de fósforo a los cuales están unidos es 2. Un análisis de los parámetros moleculares revela que todas las distancias de enlace $P—O_{\text{terminal}}$ para el óxido de fósforo(III) son levemente más largas que las del óxido de fósforo(V) (163,8 pm versus 160,4 pm). Esta diferencia es esperada debido que el radio del fósforo(V) debe ser menor que el del fósforo(III). Las distancias P=O terminales para el óxido de fósforo(V) son considerablemente más cortas (142,9 pm), lo cual coincide con el orden de enlace mayor entre el fósforo y estos átomos.

15.69 (a) $SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(l)$, Reacción ácido–base de Lewis; (b) $2\ F_2(g) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow OF_2(g) + 2\ NaF(aq) + H_2O(l)$, reacción redox en solución básica; (c) $S_2O_3^{2-}(aq) + 4\ Cl_2(g) + 13\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ HSO_4^-(aq) + 8\ H_3O^+(aq) + 8\ Cl^-(aq)$, reacción redox; (d) $2\ XeF_6(s) + 16\ OH^-(aq) \longrightarrow XeO_6^{4-}(aq) + Xe(g) + 12\ F^-(aq) + 8\ H_2O(l) + O_2(g)$, reacción redox

15.71 (a) $I_2(s) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ IF_3(s)$; $I_2(s) + 5\ F_2(g) \longrightarrow 2\ IF_5(s)$. (b) $I_2(aq) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq)$. (c) $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(aq) + HOCl(aq)$, pero hay reacciones de competición como $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HCl(aq) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$; la reacción predominante está determinada por la temperatura y el pH. (d) $2\ F_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ HF(aq) + O_2(g)$.

15.73 337,9 g

15.75 El oropimente es As_2S_3 y el realgar es As_4S_4. El oropimente es amarillo y el realgar es naranja–rojizo. Ambos se utilizan como pigmentos.

15.77 (a) $\ddot{N}=\ddot{N}=\ddot{N}^-$, AX_2, lineal de 180°. (b) Entre fluoruro y cloruro. (c) El HCl, el HBr y el HI son ácidos fuertes. Para el HF, $K_a = 3{,}5 \times 10^{-4}$ y por lo tanto el HF es levemente más ácido que el HN_3. El pequeño tamaño del ión azida sugiere que el enlace H—N en HN_3 es similar en fuerza al enlace H—F y por lo tanto se espera que sea un ácido débil. (d) Iónico: NaN_3, $Pb(N_3)_2$, AgN_3; covalente: HN_3, $B(N_3)_3$, FN_3.

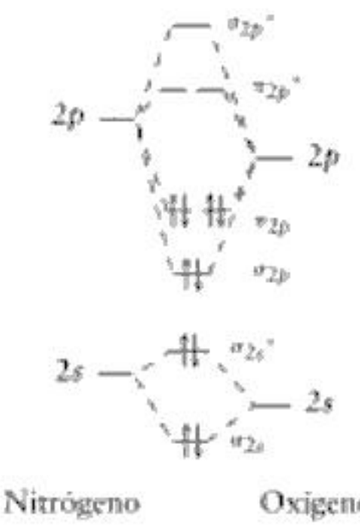
15.79 0,156 mol·L^{-1}

15.81 Las solubilidades de los haluros iónicos están determinadas por una diversidad de factores, especialmente la entalpía de red y la entalpía de hidratación. Hay un equilibrio delicado entre los dos factores, siendo por lo general la entalpía de red la determinante. Las entalpías de red disminuyen desde el cloruro al yoduro y por lo tanto las moléculas de agua pueden separar más rápidamente los iones en el último. Los haluros menos iónicos como los haluros de plata, por lo general tienen una solubilidad mucho menor y la tendencia en la solubilidad es la inversa de los haluros más iónicos. Para los haluros menos iónicos, el carácter covalente de los enlaces les permite a los pares iónicos persistir en agua. Los iones no se hidratan con facilidad, haciéndolos menos solubles. La polarizabilidad de los iones haluros y la covalencia de sus enlaces se incrementan al descender en el grupo.

15.83 P_4O_{10}

15.85 (a) 0,26 V, espontánea. (b) La formación del precipitado de AgI significa que la concentración de iones Ag^+ nunca es lo suficientemente alta como para alcanzar las condiciones necesarias para que tenga lugar la reacción redox. El producto de solubilidad, K_{ps}, limita las concentraciones en solución y por lo tanto el verdadero potencial redox no es el valor calculado, que representa los valores cuando $[Ag^+] = 1$ mol·L^{-1} y $[I^-] =$ 1 mol·L^{-1}. Si se utilizan las concentraciones establecidas por el equilibrio de solubilidad y la ecuación de Nernst, se puede calcular que el potencial redox real es –0,68 V.

15.87 (a) El diagrama de orbitales moleculares para el NO^+ debe tener los orbitales del oxígeno levemente más bajos en energía que los orbitales del nitrógeno porque el oxígeno es más electronegativo. Esto hará que los enlaces sean más iónicos que en el N_2 o el O_2. Hay una ambigüedad, sin embargo, en cuanto a que el diagrama de orbitales moleculares puede ser similar al del N_2 o al del O_2. Remítase a las figuras 3.34 y 3.35, donde verá que los niveles σ_{2p} y π_{2p} tienen diferentes energías relativas. En consecuencia, hay dos posibilidades para el diagrama de energía de los orbitales. Uno se muestra aquí



(b) Los dos diagramas de los orbitales predicen el mismo orden de enlace (3) y las mismas propiedades magnéticas (diamagnético) y por lo tanto estas propiedades no pueden ser utilizadas para determinar cuál diagrama es el correcto. Eso debe determinarse mediante mediciones espectroscópicas más complejas.

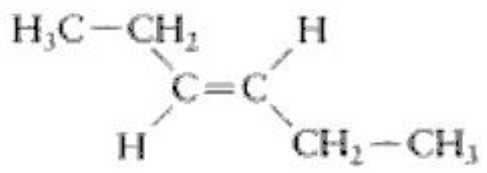
15.89 (a) La pirita adopta una celda unitaria centrada en la cara. (b) Los átomos de hierro se ubican en las esquinas y en los centros de la cara de la celda. Ocho átomos de azufre se ubican completamente dentro de la celda unitaria. (c) El número de coordinación del hierro es seis (octaédrico). (d) Cada átomo de azufre está unido a otro átomo de azufre y a tres átomos de hierro. (e) Las ubicaciones de los átomos de azufre pueden considerarse de una de las dos formas siguientes: un análisis de la estructura muestra que son mejor concebidas como iones S_2^{2-}. Las localizaciones de los puntos medios de los enlaces S—S se encuentran en el centro de cada borde de la celda unitaria ($12\ S_2^{2-} \times \frac{1}{4}$) más un ión S_2^{2-} en el centro

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

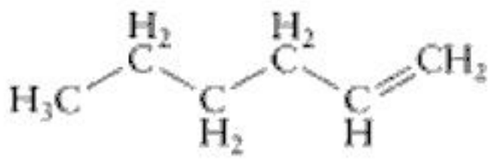
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

d) 

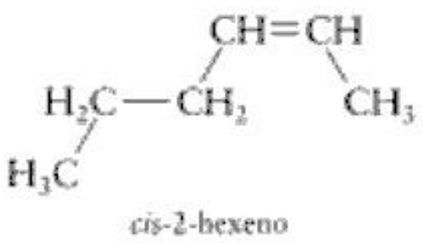
18.19 (a)

(b) (c)

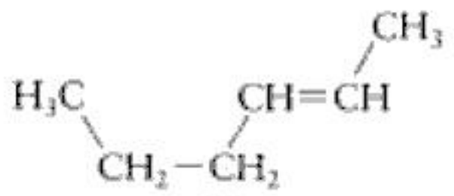
18.21 (a) hexenos



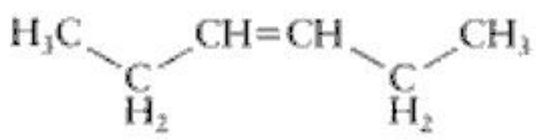
1-hexeno



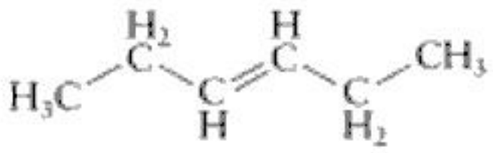
cis-2-hexeno



trans-2-hexeno

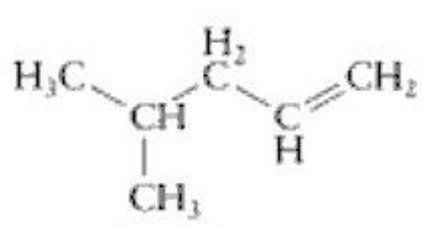


cis-3-hexeno

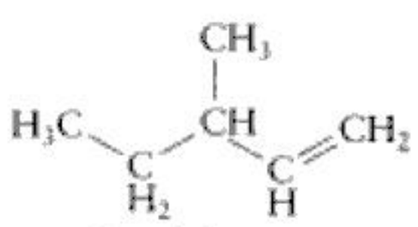


trans-3-hexeno

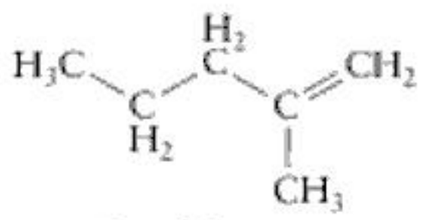
pentenos:



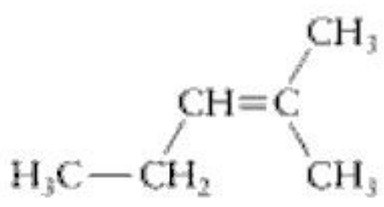
4-metil-1-penteno



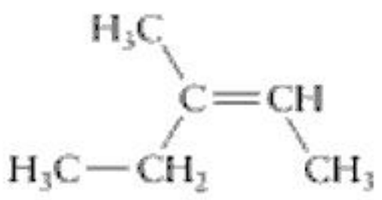
3-metil-1-penteno



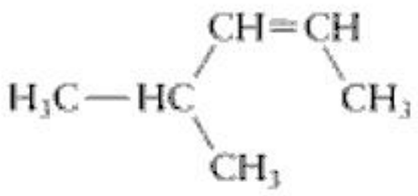
2-metil-1-penteno



2-metil-2-penteno

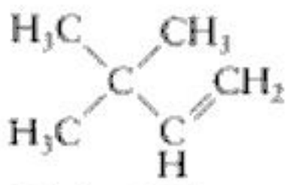


cis-3-metil-2-penteno
(+ isómero trans)

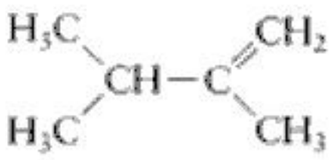


cis-4-metil-2-penteno
(+ isómero trans)

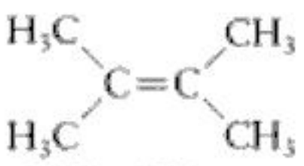
butenos:



3,3-dimetil-1-buteno

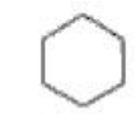


2,3-dimetil-1-buteno

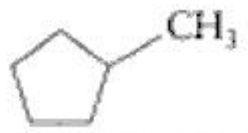


2,3-dimetil-2-buteno

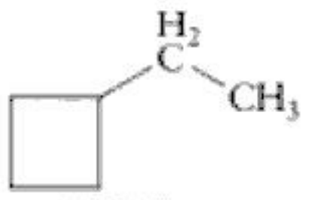
(b) moléculas cíclicas



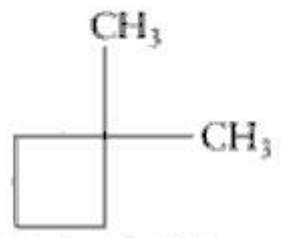
Ciclohexano



Metilciclopentano

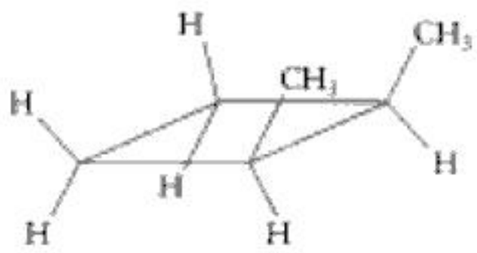


Etilciclobutano

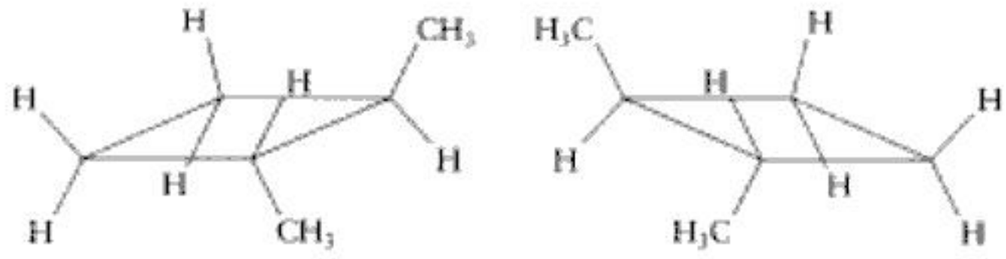


1,1-dimetilciclobutano

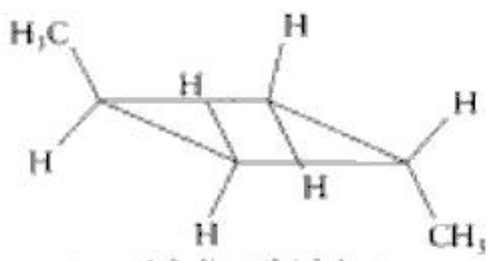
Las siguientes estructuras están dibujadas para enfatizar la estereoquímica



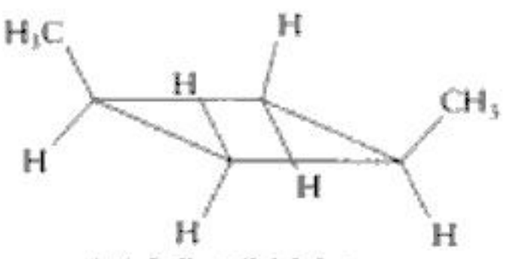
cis-1,2-dimetilciclobutano



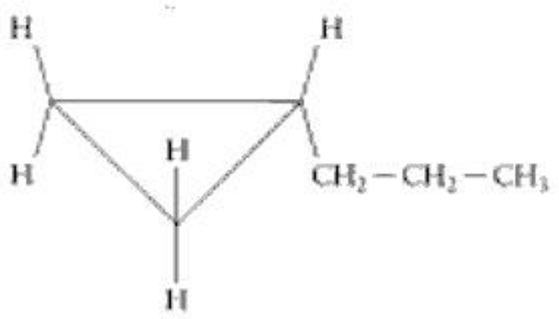
trans-1,2-dimetilciclobutano
(imágenes especulares no superponibles)



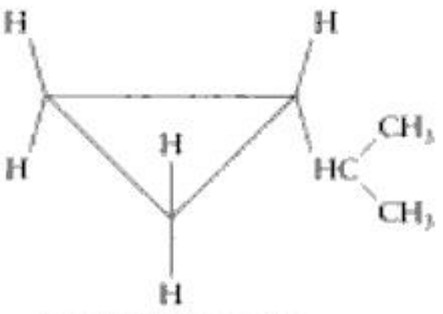
trans-1,3-dimetilciclobutano



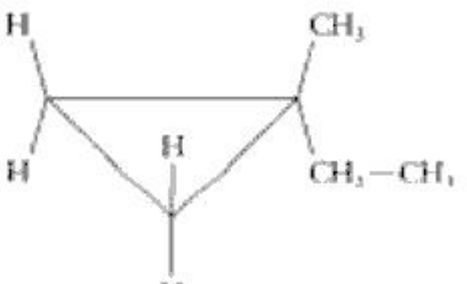
cis-1,3-dimetilciclobutano



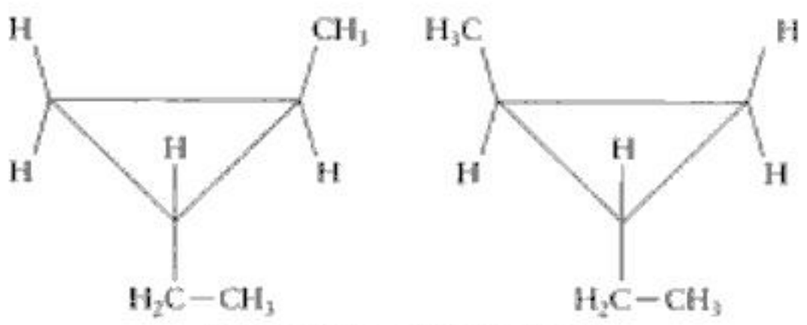
Propilciclopropano



Isopropilciclopropano
o 2-ciclopropilpropano



1-etil-1-metilciclopropano



trans-1-etil-2-metilciclopropano
(imágenes especulares no superponibles)

Copyrighted material

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

19.73 (a) adición; (b) condensación; (c) adición; (d) adición; (e) condensación

19.75 (a) $HOCH_2CH_2OH + 2\ CH_3(CH_2)_{16}COOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2CH_2OOC(CH_2)_{16}CH_3 + 2\ H_2O$

(b) $2\ CH_3CH_2OH + HOOCCOOH \longrightarrow CH_3CH_2OOCCOOCH_2CH_3 + 2\ H_2O$

(c) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + CH_3CH_2COOH \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$

19.77 Polialquenos < poliésteres < poliamidas, como resultado de la fuerza creciente de fuerzas intermoleculares entre las cadenas. Los tres tipos de polímeros tienen aproximadamente las mismas fuerzas de London si sus cadenas son aproximadamente de la misma longitud. Sin embargo, los poliésteres también tienen fuerzas dipolo que contribuyen a la resistencia de las fuerzas intermoleculares y las poliamidas forman puentes de hidrógeno muy fuertes entre sus cadenas.

19.79 (a) La estructura primaria es la secuencia de aminoácidos a lo largo de la cadena proteica. La estructura secundaria es la conformación de la proteína, o la manera en la cual la cadena está enrollada o extendida, como resultado de las interacciones entre grupos amida. La estructura terciaria es la forma en la cual secciones de las proteínas se tuercen y entrelazan, como resultado de las interacciones entre grupos laterales de los aminoácidos en la proteína. Si la proteína consiste de varias unidades polipeptídicas, entonces la manera en la cual las unidades se adhieren entre sí es la estructura cuaternaria. (b) La estructura primaria se junta mediante enlaces covalentes. La estructura secundaria está estabilizada por fuerzas "intermoleculares" (entre cadenas, en esta instancia). Las estructuras terciaria y cuaternaria se mantienen mediante puentes disulfuro y fuerzas intermoleculares entre las cadenas.

19.81 (a) $^+H_3NCH_2COOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow {}^+H_3NCH_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$^+H_3NCH_2COO^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2NCH_2OO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

(b) $pK_{a1} = 2{,}35$, $pK_{a2} = 9{,}78$

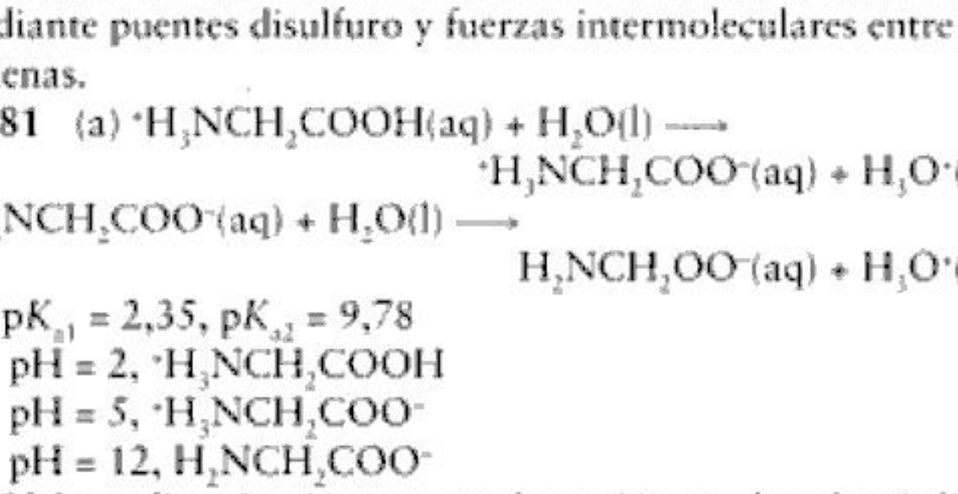
pH = 2, $^+H_3NCH_2COOH$

pH = 5, $^+H_3NCH_2COO^-$

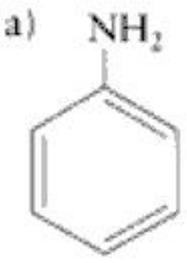
pH = 12, $H_2NCH_2COO^-$

19.83 La polimerización por condensación produce la pérdida de una molécula pequeña, a menudo agua o HCl, cuando se combinan monómeros. El dacrón es más lineal que el polímero obtenido a partir de ácido benzeno-1,2-dicarboxílico y etilenglicol, y por lo tanto el dacrón puede ser hilado más fácilmente para formar cordón.

19.85



18.87 (a)



(b) sp^3. (c) sp^2. (d) Cada átomo de N porta un par solitario de electrones. (e) Sí, los átomos de N ayudan a trasportar la corriente, debido a que el orbital *p* no hibridado sobre cada átomo de N es parte de la conjugación π extendida (enlaces π deslocalizados) que permite a los electrones moverse libremente a lo largo del polímero.

19.89 (a) Reducido. (b) Oxidado. O = −1 en el anión peróxido, O_2^{2-}, excepto O = −2 en el agua. C = $+\frac{2}{3}$ en el ácido ascórbico, excepto C = +1 en el ácido dehidroxiascórbico.

19.91 Se observan dos picos con intensidades relativas en conjunto 3:1. El pico más largo se debe a los tres protones del metilo y es desdoblado en dos líneas con igual intensidad. El pico más pequeño se debe al protón sobre el átomo de carbono del carbonilo y se desdobla en cuatro líneas con intensidades relativas 1:3:3:1.

19.93 Los picos en el espectro pueden ser asignados sobre la base de las intensidades y el acoplamiento a otros picos. Los átomos de hidrógeno de la unidad CH_3 del grupo etilo tendrán una intensidad de 3 y serán desdoblados en un triplete por los dos protones sobre la unidad CH_2. Este pico se encuentra a δ =1,2. La unidad CH_2 tendrá una intensidad de 2 y será desdoblada en un cuarteto por los tres protones sobre el grupo metilo. Este pico se encuentra a δ = 4,1. El grupo CH_2 que es parte de la función butilo tendrá una intensidad de 2 pero aparecerá como un singulete debido a que no hay protones sobre átomos de carbono adyacentes. Esta señal se encuentra a δ = 2,1. Los restantes grupos CH_3 son equivalentes y no mostrarán ningún acoplamiento. Estos pueden ser atribuidos a la señal δ = 1,0. Nótese que el pico que está más campo abajo es el correspondiente al grupo CH_2 adherido directamente al átomo de oxígeno electronegativo y que el segundo pico más campo abajo es el adherido al grupo carbonilo.

19.95 2-cloropropano

19.97 (a) ^{13}C. (b) 1,11%. (c) No. La probabilidad de encontrar dos núcleos ^{13}C uno junto a otro es muy baja. Un núcleo ^{12}C junto a un núcleo ^{13}C no interactuará con el núcleo ^{13}C debido a que el núcleo ^{12}C no tiene espín. (d) Tal vez. Como la mayoría de los carbonos a los cuales los protones se adhieren son ^{12}C, la mayor parte de la señal no será desdoblada. Los protones que están adheridos a los átomos de ^{13}C serán desdoblados, pero esta cantidad de protones solo representa el 1,11% de la muestra y por lo tanto los picos son muy pequeños.
(e) Sí. Aunque el desdoblamiento de protones por ^{13}C puede no ser observado, debido a que la cantidad de ^{13}C presente es baja, la situación opuesta no es verdadera. Si un átomo de ^{13}C está adherido a átomos de H, la mayoría de estos átomos de H tendrá espín y, por lo tanto, el átomo de ^{13}C mostrará una estructura fina debido al desdoblamiento por los átomos de H.

19.99 (a) Uno. (b) Uno. (c) Uno. (d) Dos. (e) La rotación libre alrededor de los enlaces C—C y C—Cl promedia de los entornos de manera tal que ambos hidrógenos del CH_2 son equivalentes y los tres hidrógenos del CH_3 son equivalentes.

Copyrighted material

Créditos de las ilustraciones

La imagen gráfica generada por computadora de una molécula de DNA en la p. XVIII (arriba) y en la figura 19.27 es de Photo Researchers. La figura del Recuadro 121 se reproduce con autorización de COMSOL (FEMLAB Chemical Engineering Modules, Versión 2.3, © 2004, COMSOL AB, todos los derechos reservados).

Fotografías: Prefacio p. XV (y todas las páginas iniciales de los capítulos), Dr. Jeremy Burgess/Science Photo Library/Photo Researchers; p. XVII, NASA; p. xviii, Peter Pfletschinger/Peter Arnold. **Fundamentos** Fig. 1, Erich Lessing/Art Resource; Fig. 2, David Cavagnaro/Peter Arnold; Figs. 3 y 4, Richard Megna/ Fundamental Photographs; Fig. 7, Warren Gretz/NREL (National Renewable Energy Laboratory); Figs. A.2, A.3 y B.1, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. B.2, Burndy Library; Fig. B.3, Dr. John D. Cunningham/Visuals Unlimited; Fig. B.4, Cavendish Laboratory; Fig. B.7, Corbis-Bettmann; Fig. B.10, Walter Schmid/ Stone; Fig. B.15, Alexander Boden; Figs. B.16, B.17 y C.1, Chip Clark; Fig. C.2, Andrew Syred/Science Photo Library/Photo Researchers; Fig. D.1, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. E.2, Chip Clark; Fig. E.3, Burndy Library; Fig. E.5, Chip Clark; Fig. F1, Kenneth L. Rinehart, University of Illinois at Urbana-Champaign; Fig. G.1, Peter Kresan; Figs. G.2a y G.2b, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Figs. G.2c y G.3, Kristen Brochmann/ Fundamental Photographs; Fig. G.4, Chip Clark; Fig. G.6, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. G.8, Chip Clark; Fig. G.9, Richard Megna/ Fundamental Photographs; Fig. H.1, Chip Clark; Fig. H.3, Pacific Gas and Electric; Fig. 1.3, Fundamental Photographs; Fig. 1.5, Richard Megna/ Fundamental Photographs; Figs. J.1 y K.1, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. K.2, Chip Clark; Fig. K.5, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. K.6, Peticolas/Megna/ Fundamental Photographs; Fig. L.1, NASA; Figs. L.2 y L.3, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp. **Capítulo 1** Fig. 1.12, Science Museum, Londres; Fig. 1.15, UPI/Corbis-Bettmann; Fig. 1.23, cortesía de Mees Solar Observatory, University of Hawaii; Fig. 1.51, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Figs. 1.54, 1.55, 1.56, 1.57 y 1.58, Chip Clark; Fig. 1.59, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Recuadro 1.2, Edgar Fahs Smith Collection, ACS Center for History of Chemistry, University of Pennsylvania. **Capítulo 2** Fig. 2.5, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 2.6, P. Motta, Department of Anatomy, Università di Roma "La Sapienza"/ Science Photo Library/Photo Researchers; Figs. 2.9 y 2.10, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Recuadro 2.1, Breck P. Kent. **Capítulo 3** Fig. 3.27, Donald Clegg, Champaign, Illinois; Fig. 3.42, Railway Technical Research Institute, Tokio; Recuadro 3.1, Gary Retherford/Science Source/Photo Researchers. **Capítulo 4** Fig. 4.1, NASA; Fig. 4.6, Weather Services International; Figs. 4.15 y 4.16, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 4.17, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines; Fig. 4.18, TRW Inc; Fig. 4.31, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp. **Capítulo 5** Fig. 5.6, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 5.9, Brenda Tharp/Photo Researchers; Fig. 5.14, Peter Pfletschinger/Peter Arnold; Figs. 5.15 y 5.16, Chip Clark; Fig. 5.17 (izquierda) Steven Smale (derecha), foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 5.18, Michael Heron/Woodfin Camp & Associates; Fig. 5.35, Andrew Syred/Science Photo Library/ Photo Researchers; Fig. 5.42, Chip Clark; Fig. 5.45, Sandia National Laboratories/ NREL (National Renewable Energy Laboratory), Fig. 5.46, Chip Clark; Recuadro 5.1, cortesía de Don Eigler, IBM Research Division, Almaden Research Center, San José, California; Recuadro 5.2, cortesía de American Superconductor, Westerborough, Massachusetts. **Capítulo 6** Figs. 6.1 y 6.2, Corbis-Bettmann; Figs. 6.9 y 6.10, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 6.24, U.S. Geological Survey, Flagstaff, Arizona; Fig. 6.27, Morton Thiokol; Recuadro 6.2 (izquierda) Warren Gretz/NREL (National Renewable Energy Laboratory); (derecha) Telegraph Colour Library/FPG International. **Capítulo 7** Figs. 7.1 y 7.2, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 7.4, Dieter Flamm; Fig. 7.12, International Tin Research Institute; Fig. 7.21, Yale University. **Capítulo 8** Fig. 8.14, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 8.17, Chip Clark; Figs. 8.22, 8.26, 8.28, y 8.31, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; 8.32, Dennis Kunkel Microscopy, Inc.; Recuadro 8.1 (a) Sam Ogden/Patrick Aebischer, (b) Sam Ogden/ Theracyte, (c) Sam Ogden/ Cutotherapeutics, (d) Sam Ogden/Circe Biomedical, (derecha) Patrick Aebischer. **Capítulo 9** Fig. 9.1a, Pacific Gas and Electric; Fig. 9.1b, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 9.1c, Richard Megna/ Fundamental Photographs; Fig. 9.8, Smithsonian Institution; Fig. 9.12, M. W. Kellogg

Copyrighted material

Company; Fig. 9.13, JPL/NASA; Fig. 9.14, cortesía de Archiv zur Geschichte der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem. **Capítulo 10** Fig. 10.2, Jay Laurie/Bruce Coleman; Figs. 10.9 y 10.12, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 10.16, Foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Recuadro 10.1, D. Cavagnaro/ Visuals Unlimited. **Capítulo 11** Fig. 11.9, Brinkmann Instruments; Fig. 11.10, Chip Clark; Fig. 11.11, E. R. Degginger/Photo Researchers; Fig. 11.16, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 11.18, Chip Clark; Fig. 11.19, Mitchell Bleier/Peter Arnold; Fig. 11.21, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 11.22, Foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Recuadro 11.1, Ben Edwards/Tony Stone Images. **Capítulo 12** Figs. 12.4 y 12.10, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 12.12, Sir R. Hadfield y Messrs Chapman y Hall, cortesía AIP Emilio Segré Visual Archives, E. Scott Barr Collection; Fig. 12.15, Comstock; Fig. 12.16, Foto de W. H. Freeman por Ken Karp, Fig. 12.18, St. Joe Zinc Company/American Hot Dip Galvanizers Association; Fig. 12.22, Takeshi Takahara/ Photo Researchers. **Capítulo 13** Fig. 13.1, Betsy R. Strasser/ Visuals Unlimited; Fig. 13.2, Woods Hole Oceanographic Institute; Figs. 13.20, 13.22, 13.32 y 13.33, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Recuadro 13.3, TSADO/NASA/Tom Stack & Associates. **Capítulo 14** Figs. 14.10, 14.12 y 14.14, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 14.15, P. P. Edwards, University of Birmingham; Fig. 14.16, Foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 14.17, Texasgulf; Fig. 14.20, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 14.21, Houston Museum of Natural Science; Fig. 14.22, Alexander Boden; Fig. 14.23, Aalborg Portly Betonforskningslaboratorium, Karlslunde; Fig. 14.24, L. Linkhart/ Visuals Unlimited; Figs. 14.26a y 14.26c, Houston Museum of Natural Science; Fig. 14.26b, Lee Boltin Picture Library; Figs. 14.27 y 14.29, Chip Clark; Fig. 14.33, Max-Planck-Institut für Kernphysik; Fig. 14.34, Field Museum of Natural History, Chicago; Fig. 14.37, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Figs. 14.40 y 14.41, Chip Clark; Fig. 14.42, Phillip Hayson/Photo Researchers; Fig. 14.44, Chip Clark; Fig. 14.45, Corning Glass; Fig. 14.46, R. L. Kugler y J. C. Pashim; Fig. 14.47, cortesía de NASA/JPL/Caltech; Recuadro 14.1, Richard E. Smalley, Rice University, Center for Nanoscale Science and Technology, *Nature* 361:297. **Capítulo 15** Fig. 15.1, Chip Clark; Fig. 15.2, Photo Researchers; Fig. 15.3, Chip Clark; Fig. 15.4, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 15.5, Chip Clark; Fig. 15.6, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 15.7, Chip Clark; Fig. 15.8, Ross Chapple; Figs. 15.11 y 15.12a, Chip Clark; Fig. 15.12b, National Park Services; Fig. 15.13, Chip Clark; Fig. 15.15, Lee Boltin Picture Library; Fig. 15.16, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Figs. 15.17, 15.20 y 15.21, Chip Clark; Fig. 15.22, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 15.23, Johnson Space Center/NASA; Fig. 15.25, Greater Pittsburgh Neon/Tom Anthony; Fig. 15.27, Argonne National Laboratory; Fig. 15.28, Roger Ressmeyer/Corbis; Fig. 15.29, cortesía de The Royal Institution of Great Britain; Fig. 15.30, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Recuadro 15.1, F W. Goro. **Capítulo 16** Fig. 16.7a, Field Museum of Natural History, Chicago; Fig.16.7b, Hagley Museum and Library; Fig. 16.7c, Oremet Titanium; Figs. 16.8 y 16.9, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 16.10, Institute of Oceanographic Sciences/ NERC/ SPL/Photo Researchers; Fig. 16.11, Chip Clark; Fig. 16.13, Paul Chesley/ Tony Stone Images; Fig. 16.14, Lee Boltin Picture Library; Fig. 16.15, Field Museum of Natural History, Chicago; Figs. 16.17 y 16.18, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Figs. 16.33 y 16.34, Carol Moralejo, Concordia University; Fig. 16.35, Richard Megna/Fundamental Photographs; Fig. 16.42, U.S. Steel; Fig. 16.45, S. Odenbach, ZARM, University of Bremen, Alemania. **Capítulo 17** Figs. 17.2 y 17.3, The Granger Collection; Fig. 17.19, University of Arizona; Fig. 17.26, Tom Carroll/Phototake NYC; Fig. 17.27, Princeton Plasma Physics Laboratory; Fig. 17.28, Chip Clark; Fig. 17.29, Phil Schofield; Fig. 17.30, U.S. Department of Energy; Recuadro 17.1 (izquierda), adaptado de "Positron Emission Tomographic Studies of the Cortical Anatomy of Single Word Processing", por S. E. Peterson, P. T. Fox, M. I. Posner, M. A. Mintum, M. E. Raichle, 1988, *Nature* 331:585-589; (derecha), Marcus E. Raichle y Washington University School of Medicine; Recuadro 17.2, Chip Clark. **Capítulo 18** Fig. 18.12, foto de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 18.15, Chevron Corporation. **Capítulo 19** Figs. 19.3, 19.6, y 19.8, fotos de W. H. Freeman por Ken Karp; Fig. 19.10, Fibers Division, Monsanto Chemical Company; Fig. 19.11, Andrew Syred/Science Photo Library/Photo Researchers; Fig. 19.12, Chip Clark; Fig. 19.15, cortesía del Profesor Mehmet Sarikaya, University of Washington, Seattle, WA; Fig. 19.16, Gamma Liaison; Fig. 19.17, Steven Gottlieb/FPG International; Fig. 19.18, A. Marmont y E. Damasio, Division of Hematology, St. Martin's Hospital, Génova; Fig. 19.22, Tom Bean/Tony Stone Images; Fig. 19.23, John P. O'Brien, DuPont; Fig. 19.26, Institute of Paper Chemistry; Fig. 19.28, Photo Researchers; Recuadro 19.1, James Kilkelly. **Técnica 6** Fig. 4, Owen Franken/Tony Stone Images.

Copyrighted material

Índice analítico

A
abundancia cósmica, 654
abundancia de los elementos, 532
abundancia nuclear, 654
abundancia relativa, 532
acción capilar, 171
acción de masa, 331
aceite esencial, 707
aceleración de caída libre, F9
aceptor de protones, F68, 365
acero, 187, 640
- con contenido medio de carbono, 641
- contenido de carbono, 641
- inoxidable, 186, 641
- pobre en carbono, 641
- rico en carbono, 641
acetato de etilo, 709
acetileno, 104
acetiluro, 565
- ión, 565
acetona, F62
ácido(s), F68
- acético, F36, 381
- - dímero, 169
- acetilsalicílico, 438, 679
- bórico, 551
- carbónico, 561
- - composición fraccional del, 397
- carboxílico, F36, 708
- cianhídrico, 366
- clorhídrico, 593
- como dador de protón, F68
- conjugado, 367
- débil, F69, 366
- - frecuencia del, en la naturaleza, 374
- - pH de una solución de, 383
- - solución muy diluida de, 400
- desoxirribonucleico (DNA), 727
- disociado, F69
- fórmico, F36, 105, 418
- fosfórico, 581
- - composición fraccional del, 398
- fosforoso, 380, 581
- fuerte, F69, 366
- - fuerte y débil, comparación, 366
- hidroxibenzoico, 731
- hipocloroso, 593
- hipohaloso, 593
- ionizado, F69
- de Lewis, 368, 434, 620
- metasilícico, 563
- monoprótico, F69
- nítrico, 581
- nitroso, 580
- nucleico, 727
- ortosilícico, 563
- oxálico, F84
- oxidante, 550
- perclórico, 594
- pirofosfórico, 582
- polifosfórico, 582
- poliprótico, F68, 390
- - constante de acidez de los, 391
- - pH de los, 391
- - soluciones de sales de, 392
- ribonucleico (RNA), 727
- salicílico, 438
- soluciones muy diluidas de, 398
- sulfúrico, 391, 589
- sulfuroso, 588
- tereftálico, 709, 716, 731
- xénico, 597
- y base de Arrhenius, F68
- y bases fuertes, F70
acidosis, 414
- metabólica, 415
- respiratoria, 414
acimut, 20
acrilán, 713
actínido, F21, 45, 608
actinoide, F21, 608
actividad, 332
- óptica, 629, 685
- radiactiva, 660
- de solventes casi puros, 333
adenina, 727
adenosina difosfato (ADP), 275, 582
adenosina trifosfato (ATP), 275, 582
adhesión, 171
adición electrófila, 690
adsorción, F52, 326
aerogel, 568
aerosol, 598
afinidad electrónica, 41, 72
- tendencia periódica de la, 533
- variación de la, 41
AFM (microscopia de fuerza atómica), 173
ágata, 562
agente activo de superficie, 294
agente colorante, 116
agente deshidratante, 589
agente oxidante, F76
agente reductor, F76
agua, 95, 586
- alcalina, soda cáustica, A36
- como agente oxidante, 587
- como agente reductor, 587
- como base de Lewis, 587, 621
- como ligando, 634
- de cal, 546
- diagrama de fases del, 288
- dura, 300
- entropía molar estándar del, 256
- de hidratación, F32
- marina, ion(es) principal(es), 282
- orbitales moleculares del, 113
- potable, 586
- presión de vapor del, 285
- propiedades inusuales del, 287
- purificación, 586
- regia, 619
- superfluida, 596
agujero de ozono, 518
aire
- composición, 139
- densidad, 138
aireación, del agua potable, 586
aislante, 116
albúmina, 725
alcalosis, 414
- respiratoria, 415
alcanfor, 732
alcano, F35, 680
- nomenclatura, F35, 681
- propiedades, 686
- reacciones de sustitución, 687
alcohol, F36, 705
- bencílico, 707
- etílico, 705
- de grano, 705
- primario, 706
- secundario, 706
- terciario, 706
alcrebite, 585
aldehído, 707
aleación, 46, 186
- de acuñación, 641
- de cobre, 618
- composición, 186
- formación, 609
- heterogénea, 186
- de hierro, 613
- homogénea, 186, 642
- intersticial, 187
- no ferrosa, 641
- por sustitución, 187, 642
alizarina, 423
almidón, 726
alótropos, 182
- del carbono, 556
- del estaño, 259
alqueno, F35, 680
- propiedades, 688
alquilación, 695
alquino, 104, 681
alto horno, 640
alumbre, 552, 586
alúmina, 551
aluminato de sodio, 552
aluminio, 550
- anodizado, 550
aluminosilicato, 564
amalgama, 641
- de plata-mercurio, 641
amarillo de alizarina, 423
amatista, 562, 615
amida, 711
amilopectina, 726
amilosa, 725
- estructura de la, 726
amina, 710
aminoácido, 710
- alfa, 711
- esencial, 722
- gamma, 711
- naturales, 722
Ammon, 578
amoníaco, 93, 576
- líquido, 541
- síntesis del, 330
- usos del, 356
amoniato, 578
ampere, A3
amplitud, 2, 7
análisis, F23
- de combustión, F90
- cualitativo, F64, 408, 435
- cuantitativo, F64, 408
- gravimétrico, F65
- térmico diferencial (ATD), 220
- volumétrico, F83
analito, F83
Anderson, J., 519
anemia, 615
- de células falciformes

ángulo de enlace, 88
ángulo de torsión, 700
anhídrido ácido, 535
anhídrido formal, 535
anillo fusionado, 691
anión, F24
- carácter ácido y básico del, 388
aniones comunes, F31
ánodo, 449
- de sacrificio, 472
antiferromagnetismo, 642
antilogaritmo, A7
- decimal, A7
- natural, A8
antimonio, 575
antioxidante, 67
antipartícula, 651
antiprisma cuadrado, 625
antraceno, 691
apantallamiento, 29
aparato de haz molecular, 149
apareamiento de bases, 728
apatita, 576
aproximación del estado estacionario, 503
arcilla, 567
área por debajo de la curva, A10
arena, 562
areno, 691
- nomenclatura, 691
argón, 596
- configuración, 33
aromatización, 696
arrabio, 641
arrastre electro-osmótico, 474
Arrhenius, S., F67, 508
arsénico, 575
arseniuro de galio, 576
arseniuro de níquel, 181
asbesto, 563
asfalto, 686
aspirina, 679
astato, 591
ATD (análisis térmico diferencial), 220
atmósfera, 126
atmósfera (unidad), 130
átomo, F13
- de Bohr, 20
- estructura electrónica del, 1
- de hidrógeno, 27
- - ácido, F69, 365
- - estructura electrónica del, 27
- multielectrónico, 28
- o ión isoelectrónico, 39
- polielectrónico, 28
ATP (adenosina trifosfato), 275
atracción coulómbica, 53
autoensamblaje, 599
- dinámico, 599
- estático, 599
autoprotólisis, 370
- en el amoníaco, 576
- efecto de la, sobre el pH, 398
Avogadro, A., F39
ayuno, 415
azeótropo, 316
- de ebullición máxima, 316
- de ebullición mínima, 316
azida(s), 576, 578
- de plomo, 140
- sódica, 140, 578
azoxianisol, 187
azufre, 45, 585
- monoclínico, 585
- rómbico, 585
azul de bromofenol, 423
azul de bromotimol, 423
azul de Prusia, 622
azul de timol, 423

B
Bacon, F., 474
balance de carga, 398
balance de masa, 399
balanza de Gouy, 106, 637
Balmer, J., 18
banda, 117
- de conducción, 117
- de estabilidad, 654
- de valencia, 117
bar, 129
bario, 544
barómetro, 128
base, F68
- conjugada, 367
- débil, F69
- - pH de una solución, 385
- fuerte, F69
- de Lewis, 368, 434, 620
- poliprótica, 390
batería, 448
- de níquel-cadmio, 616
bauxita, 549
bcc (estructura cúbica centrada en el cuerpo), 176
Becquerel, H., 650
becquerel, 660
benceno, F35, 64, 103, 114, 691
- bromación, 692
- nitración del, 693
- orbitales pi, 114
benzaldehído, 708
berilio, 544
- configuración, 31
bicarbonato de soda, 543
biodiversidad, 396
bioenergética, 273
bioluminiscencia, 600
birradical, 67
bis (prefijo), 624
bismuto, 575
bloque *d*, F20, 607
- radio atómico, 609
bloque *f*, 608
Bohr, N., 20
bolsa de aire (*airbag*), 140, 159
Boltzmann, L., 253
bomba de hidrógeno, 671
bórax, A36, 549
Born, M., 12
boro, 44, 549
- configuración, 31
borohidruros, 553
boruros, 553
Bosch, C., 356
bota de patín, 599
Boyle, R., 131
Boyle, ley, 131
brea de carbón, 696
brecha de banda, 117
bromación, 690, 692
bromo, F13, 592
bromobutano, 686
bromopropano, 686
bromuros, 592
bronce, 186, 618, 641
- de manganeso, 614
Bronsted, J., F68, 365
buckminsterfullereno, 557
buffer, 409
- ácido, 409
- básico, 409
- pH del, 410
bureta, F54
butano, 680, 684

C
cabello, 725
cadaverina, 710
cadmio, F13, 619
cafeína, 732
cal apagada, A36, 547
cal viva, A36, 547
calamina, A36
calcio, 544, 547
- configuración, 33
calcita, 544
calcocita, 616
calcopirita, 616
cálculo diferencial, A9
cálculo infinitesimal, A9
cálculo integral, A10
calor, 204
- no es función de estado, 208
caloría, 204
- nutricional, 204
calorimetría, 206
- diferencial de barrido (DSC), 220
calorímetro, 205, 213
- de bomba, 213
- calibración, 205
- presión constante, 213
- volumen constante, 213
cambio en la entropía total, 261
cambio físico, entalpía estándar, 217
campo, 2
- eléctrico, F10
- electromagnético, F10
- magnético, F10
candela, A3
cantidad química, F38
cantidad de sustancia, F38
caolín, 567
caolinita, 567
capacidad amortiguadora, 413
capacidad calorífica, 205, 214, 215, 247
- y entropía, 258
- específica, 205
- origen de la, 215
- a presión constante, 214
- relación entre *CP* y *CV* en los gases ideales, 215
- a volumen constante, 214
captura electrónica, 653
captura neutrónica con boro, tratamiento, 658
cara del cristal, 172
carácter ácido de cationes, 387
carácter ácido y número de oxidación, 611
carácter ácido-base, 611
carácter iónico, 73
carácter metálico, 41
carácter noble, 609
característica (del logaritmo), A7
carbón, 561, 696
- activado, 556
carbonato básico de cobre, 618
carbonato de calcio, 433, 547
carbonato de sodio, 543
carbonificación, 696
carbono, 45, 554
- alótropos del, 556
- configuración, 31
- diagrama de fases del, 318
- óxidos del, 560
carborundo, 565
carburo, 565
- covalente, 565
- de hierro, 565
- intersticial, 565
- salino, 565
carga, 72
- formal, 65
- fundamental, F9
- nuclear efectiva, 29
- - variación de la, 36
- parcial, 72
carnalita, 543
Carnot, N. L. S., 199
caroteno, 116
carvona, 680, 708, 732
casiterita, 559
catalizador, 46, 58F, 355
- heterogéneo, 520
- homogéneo, 518
- microporoso, 521
- de Ziegler-Natta, 714
catástrofe ultravioleta, 5
catión, F24
- carácter ácido del, 387
cátodo, F15, 449
caucho de butadieno-estireno (SBR), 719
cavidad cúbica, 521
cavidad de sodalita, 521
ccp (estructura cúbica compacta), 175
celda
- diagrama de pila, 451
- electrolítica, 465
- electroquímica, 448
- notación de pila, 451
- potencial de pila, 449
- unitaria, 176
- - cúbica primitiva, 176
- - geometría de la, 178
- voltaica, 448
celulosa, 228, 726
cemento, 548, 564
- Portland, 548
ceniza de sosa, 543
cera de parafina, 686
cerámica, 567

Copyrighted material

cerámicos, 183
- electro óptico, 568
- piezoeléctrico, 568
cerebro, imagen por RM del, 738
cesio, 539
cetona, 707
CFC (clorofluorocarbono), 518, 705
Charles, J., 131
Charles, ley, 132
Chernobyl, 662
ciclo de Born-Haber, 232
ciclo menstrual, pérdida de hierro, 615
cicloalcano, 680
ciclohexano, 680
ciclopentano, 277
ciclopropano, 495, 680
cifras significativas, A5
cinabrio, 585, 619
cinamaldehído, 708
cinc, 45, 619
- enzimas, 621
- función biológica del, 621
cinética, 483
- química, 483
cinta de cromo, 613
cinta de grabación, 613
circón, 563
circonio, 647
circuito eléctrico, 448
cisplatino, 648
citosina, 727
clatrato, 588
clavo, aceite de, 707
clorato, 594
cloro, 591
clorobutano, F25
clorofila, 546, 620
clorofluorocarbono (CFC), 518, 560, 705
clorometano, F36, 163, 705
cloruro de aluminio, 71, 553
- dímero, 553
cloruro de berilio, 89, 546
cloruro de piridirio, 442
cloruro de titanio, 612
coagulación, 586
cobalamina, 621
cobalto, 45, 615
- complejos, color debido a, 636
cobre, F13, 45, 616
- blister, 618
- desplazamiento del, por el cinc, F76
- extracción hidrometalúrgica del, 537
- función biológica del, 621
cociente de radios, 180
cociente de reacción, 336, 431
código de reciclaje, 713
coeficiente estequiométrico, F58
coenzima Q, 68
cohesión, 171
colágeno, 719
colatitud, 20
coloide, 598
- hidrófilo, 600
- hidrófobo, 600
color, 2
- de complejo, 636
- complementario, 636
- del ión permanganato, 636
- zanahoria, 116
combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), 108
combustible
- alternativo, 228
- de cohete, 224, 596
- fósil, 536, 695
- nuclear agotado, 672
- rendimiento de calor del, 228
- para trasbordador espacial, 224
combustión, 221
- entalpía estándar de la, 227
complejo, 620
- activado, 515
- - teoría, 515
- de alto espín, 635
- aquiral, 628
- de bajo espín, 635
- color, 636
- configuración electrónica del, 634
- de coordinación, 434
- cuadrado plano, 625
- diamagnético, 637
- dodecaédrico, 625
- estructura electrónica del, 631
- número de coordinación del, 622
- octaédrico, 625
- - configuración electrónica de, 635
- paramagnético, 637
- quiral, 628
- teoría de los orbitales moleculares, 638
- tetraédrico, 625
- - configuración electrónica del, 635
complementariedad, 10
comportamiento de Arrhenius, 509
composición del acero, 614
composición del aire seco, 139
composición constante, F23
composición fraccional
- del ácido carbónico, 395
- del ácido fosfórico, 398
composición porcentual de masa, F45
compresibilidad de los gases, 127
compresión y equilibrio, 351
compuesto
- anhidro, F32, 163
- aromático, F35
- binario, F23
- binario de hidrógeno, 535
- de coordinación, 620
- - nomenclatura, 623
- deficiente en electrones, 107
- diferencia con mezcla, F50
- "emparedado", 625
- estable, 271
- hipervalente, 69
- inestable, 271
- inorgánico, F24
- iónico, F24
- - binario, F28
- - nombres de, F32
- molecular, F24
- - nombres de, F33
- no estequiométrico, 193
- orgánico, F23, F35, 678, 704
- - nombres de, F35, 711
concentración
- de especie(s) de soluto, 393
- inicial, 383
- molar, F52
concepto cualitativo, F4
concha marina, 719
concreto, 548
condensación
- polimerización por, 715
condición de frecuencia de Bohr, 17
condición de preequilibrio, 503
condición de resonancia, 736
condiciones de contorno, 13
condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), 137
conductividad eléctrica, 183
conductor, 116
- electrónico, 116
- metálico, 116
conectividad, 683
configuración, 30
- del argón, 33
- del berilio, 31
- del boro, 31
- del calcio, 33
- de los electrones de valencia, 32
- electrónica, A20, 30, 112
- - de un complejo, 634
- - del estado fundamental, 34
- - de un ión, 57
- del escandio, 33
- del estado fundamental, 34
- del flúor, 33
- del litio, 31
- de moléculas biatómicas, 108
- del potasio, 33
congelación, 287
- entalpía de, 218
congénere, 532
conjunto, 253
conservación de la energía, F10
conservación de la masa, F58
constante
- de acidez, 375
- - de ácidos polipróticos, 391
- - cuadro de valores, 376
- de autoionización, 370
- de autoprotólisis, 370
- de Avogadro, F39
- de basicidad, 376
- - cuadro de valores, 377
- de Boltzmann, 211
- de desintegración, 662
- de disociación, 375
- de equilibrio, 331
- - y concentración de gases, 338
- - y constante de velocidad, 507
- - y energía libre, 337
- - formas alternativas, 341
- - origen termodinámico, 333
- - y potencial estándar de la pila, 461
- - relación entre K y Kc, 339
- - relaciones entre, 342
- de formación, 435
- fuerza, 84
- de los gases, 135
- de Henry, 295
- de ionización, 375
- de ionización ácida, 375
- de ionización básica, 376
- de Madelung, 55
- de Michaelis, 522
- de Planck, 5
- del producto de solubilidad, 427
- del punto de congelación, 307
- del punto de ebullición, 308
- de Rydberg, 19
- segunda, de radiación, 5
- de solubilidad, 427
- de velocidad, 488
- - y constante de equilibrio, 507
- - medición de, 496
contador de centelleo, 660
contador Geiger, 660
contracción lantánida, 609
conversión de temperatura, A5
conversión de unidades, A5
convertidor catalítico, 520
coordenadas esféricas polares, 20
coordinado, 621
copolímero, 718
- aleatorio, 719
- alternante, 718
- en bloque, 718
- injertado, 718
coque, 640
corindón, 551, 567
correcciones al modelo iónico, 73
correcciones al modelo covalente, 71
corrosión, 470
corrosivos, 373
coulomb, 449
covalencia variable, 69
CPTA (condiciones de presión y temperatura ambiente), 137
cracking (craqueo), 695
criogénica, 596
criolita, 590
crioscopia, 308
criptón, 596
cristal
- líquido, 187
- - liótropo, 188
- - termótropo, 188
- perfecto, 253
cristalización, F51
cristobalita, 559, 563
cromato de sodio, 614
cromatografía, F51, 326
- de adsorción gas-sólido, 327
- en columna, 326
- de gases, 327
- gaseosa, 327

Copyrighted material

cromatografía *(Cont.)*
- de gases-espectrometría de masa(s) (GC-MS), 327
- líquida, 326
- líquida de alta performance (HPLC), 326
- líquida de alto rendimiento, 326
- en papel, F52, 326
- de partición gas-líquido (GLPC), 327
cromatograma, F52, 327
cromita, 613
cromo, 45, 613
- función biológica, 621
Crutzen, P., 518
cuadro de equilibrio, 344
- cuantitativo, 435
cuanto, 5
cuarcita, 559
cuarzo, A36, 172, 559
cuerpo negro, 4
cuproníquel, 186, 616
Curie, M. S., 650
curie, 660
Curl, R., 242
curva de calentamiento, 219
curva de pH, 415

D
dacrón, 715
dador de protones, F68, 365
Dalton, J., F4, 14F, 141
Dalton, ley de las presiones parciales de los gases, 141
Daniell, J., 449
darmstadtio, 658
datación, 663
- por carbono, 663
- isotópica, 663
- por radiocarbono, 663
- de rocas, 665
datos termodinámicos
- de compuestos orgánicos, A11, A16
Davisson, C., 9
Davy, H., 544
De Broglie, L., 9
debye, 72
decano, 680
decantación, F51
definición de Brønsted-Lowry, F68
densidad, 609
- del aire seco, 138
- cálculo, F7, 178
- de entalpía, 229
- de probabilidad, 12
depósito electrolítico, 470
depresión de energía potencial, 217
derivada primera, A9
derivada segunda, A9
descenso del punto de congelación, 307
descubrimiento de fármacos, 87
desechos nucleares, 672
deshidrohalogenación, 689
desigualdad de Clausius, 264
desintegración alfa, 652
desintegración beta, 653
desintegración exponencial, 495
desintegración nuclear, 651
desintegración radiactiva, 661
deslocalización, 692
desnaturalización, 725
desorden, 246, 256
- posicional, 247
- térmico, 247
desoxirribosa, 727
desplazamiento químico, 736
- porcentual, 383
desprotonación porcentual, 383
destilación, F52, 314
- fraccionada, 315
destilado, 314
detector de fuego, 576
detector de humo, 665
determinación de pH, 464
deuterio, F19
diabetes, 415
diafragma, 543
diagrama de fases
- para el agua, 288
- para el azufre, 288
- para el carbono, 318
- de un componente, 288
- para el dióxido de carbono, 288
- para el helio, 4, 318, 596
diagrama de nivel(es) de energía, 108
- para molécula diatómica homonuclear, 111
diagrama de recuadros, 31
diagrama de temperatura-composición, 314
diamante, 556
- estructura, 182
- industrial sintético, 557
diamina, 710
diborano, 107, 553
diboruro de magnesio, 185
diboruro de titanio, 568
diclorobenceno, 65
dicloroeteno, 95, 165
dicloruro de azufre, 590
dicloruro de diazufre, 590
dicromato de sodio, 614
difluoruro de xenón, 597
difracción, 7, 196
- electrón, 9
difracción de rayos X, 196
difractómetro, 197
difusión, 144
dilución, F55
dimetil éter, 284
dimetilmercurio, 625
dimetilpropano, 166
dinitrobenceno, 692
dinitrógeno, 576
diodo, 123
diol, 706
dióxido de azufre, 93, 588
- oxidación, 491
dióxido de carbono, 90, 95, 561
- diagrama de fases del, 288
- supercrítico, 291
dióxido de cloro, 594
dióxido de manganeso, 615
dióxido de nitrógeno, 91, 580
dióxido de titanio, 613
dipéptido, 723
dipolo eléctrico, 72
dirección de reacción, 343
diseño racional de fármacos, 87
disminución de la presión de vapor, 304
disolución
- naturaleza molecular, 292
- de un precipitado, 433
dispersión, 598
dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID), 106
distribución de Boltzmann, 513
distribución de Maxwell de las velocidad(es), 149
DNA (ácido desoxirribonucleico), 169, 727
dóble hélice, 729
doblete, 57
dolomita, 544
dosímetro, 661
dosis absorbida, 659
dosis equivalente, 660
dosis de radiación absorbida (rad), 659, 661
DSC (calorimetría diferencial de barrido), 220
dualidad, 7
dualidad onda-partícula, 7, 9
ductilidad, 184

E
ebullición, 286
ecuación, 135
- de Arrhenius, 508, 511
- de Born-Meyer, 56
- de Bragg, 194, 197
- de Clausius-Clapeyron, 285
- cuadrática, A8, 345
- cúbica, A8
- diferencial, 12
- de Einstein, 665
- esquemática, F58
- de estado, 135
- de Henderson-Hasselbalch, 412
- iónica, F64
- iónica completa, F63
- iónica neta, F64
- de Nernst, 462
- química, F58
- redox, F73
- - equilibrio, F73, F77
- de Schrödinger, 12
- termoquímica, 221
- de van der Waals, 152, 160
- de van't Hoff, 354
- virial, 152
Edad de Bronce, 611
Edad de Hierro, 611
EDTA (etilendiaminotetracetato), 623
EEH (electrodo estándar de hidrógeno), 455
efectividad biológica relativa, 660
efecto
- fotoeléctrico, 6
- invernadero, 560
- de ión común, 429
- Joule-Thomson, 151
- de par inerte, 43
- túnel, 173
efusión, 144
- ley de Graham, 672
Einstein, A., 6
ejercicio, 415
ekasilicio, 35
elasticidad, 720
elastómero, 720
electrodo, 448
- de calomel, 464
- de hidrógeno, 455
- selectivo de ión, 464
- de vidrio, 464
electrófilo, 690
electrólisis, 465
- electrolito, F62, 448
electrolito débil, F62
electrolito fuerte, F62
electroluminiscencia, 721
electrón, F17, 692
- carácter ondulatorio del, 9
- del centro, 40
- deslocalización del, 64, 107
- difracción del, 9
- de valencia, 31, 52
- - configuración, 32
electronegatividad, 72
- y fuerza ácida, 380
- tendencia periódica de la, 533
electroquímica, 444
elemento transmeitnérico, 657
elemento transuránico, 657
elemento(s)
- abundancia de los, 654
- abundancia relativa de los, 532
- definición, F14
- formas más estables de los, 270
- nombres sistemáticos de los, 658
- propiedades de los, A22
elevación del punto de ebullición, 306
elevación de un peso, 201
elpot (potencial electrostático), superficie, F26
elución de solutos, 326
emisión de positrones, 653
emulsión, 598
- sólida, 598
enantiómero, 628, 685
energía
- de activación, 508, 513
- cambios de, en la formación de soluciones, 293
- cinética, 6, 8F, 13
- - molar, 148
- - rotacional, 210
- - traslacional, 210
- - vibracional, 210
- cuantizada, 14
- desordenada, 245
- de disociación, 74
- de enlace nuclear, 666
- de Gibbs, 268
- - estándar de formación, 270

Copyrighted material

- estándar de reacción, 270
- interna, 200, 208
- estimación a partir de la temperatura, 211
- origen, 210
- de ionización, 39, 58, 72, 110
- sucesiva, 40
- tendencia periódica de la, 532
- variación periódica de la, 40
- libre, 268
- cambios en los sistemas biológicos, 275
- estándar de reacción, 335
- estándar de vaporización, 285
- potencial de pila y, 450
- de reacción estándar, 335
- relación con la composición, 336
- de solución, 301
- y trabajo de no expansión, 272
- de vaporización, 285
- variación con la temperatura, 269
- nuclear, 665
- del orbital, 28, 110
- potencial, F9, 19, 162
- de una molécula, 151
- promedio de disociación de enlace, 75
- de punto cero, 15
- de reacción de Gibbs, 270
- de red, 54
- rotacional, 210
- total, F10
- traslacional, 210
- vibracional, 210

enfermedad de Alzheimer, 724
enlace, 99
- covalente, 52, 59
- coordinado, 71, 368
- no polar, 113
- polar, 72, 113
- doble, 61, 99
- características, 104
- iónico, 52
- ligando metálico, 639
- metálico, 52
- múltiple, 61, 99
- pi, 98
- químico, 52
- sigma, 97
- simple, 61, 99
- tendencias periódicas, 533
- de tres centros, 554
- triple, 61, 99

enriquecimiento, combustible nuclear, 672
entalpía, 212
- de combustión estándar, 227
- como función de estado, 213
- de congelación, 218
- de enlace, 234
- de enlace media, 234
- estándar de cambio físico, 217
- estándar de reacción, 224
- de formación estándar, 230
- de fusión, 217
- de ganancia de electrones, 41
- de ganancia electrónica, 41
- de hidratación, 299
- límite de disolución, 298
- de mezclado, 316
- de reacción, 221
- variación de, con la temperatura, 235
- de red, 232, 299
- de solución, 298
- de sublimación, 218
- de vaporización, 217

entorno, 199
- cambio en la entropía del, 261

entrecruzamiento, 720
entropía
- cambio de, con la presión, 250
- cambio de, con la temperatura, 248
- cambio en la, 263
- cambio total en la, 261, 267
- cambios de, que acompañan los cambios en el estado físico, 250
- y capacidad calorífica, 258
- como función de estado, 257
- definición, 246
- determinación experimental, 258
- estadística, 253
- fórmula de Boltzmann, 253
- de fusión, 252
- de fusión estándar, 252
- del gas ideal en expansión, 249
- del hielo, 255
- interpretación molecular, 253
- molar estándar, 257, 259
- del agua, 256
- del monóxido de carbono, 255
- de reacción estándar, 260
- residual, 255
- de transición, 252
- de vaporización, 251
- de vaporización estándar, 251
- y composición de equilibrio, 266

envejecimiento, 68, 621
enzima, 87, 521
EPR (*electron paramagnetic resonance*, resonancia paramagnética electrónica), 26
equilibrio, 266
- y condición de la energía libre, 268
- criterio de, 329
- dinámico, 266, 284, 330
- efecto de la compresión sobre, 351
- heterogéneo, 332
- homogéneo, 332
- mecánico, 266
- químico, 266, 328
- de solubilidad, 427
- térmico, 266

equivalente de roentgen en el hombre (rem), 660
error, F7
- aleatorio, F7
- sistemático, F7

escala delta, 737
escala de Kelvin, 133
escandio, 45, 612
- configuración, 33

escoria, 294, 547, 640
esfalerita, 585, 619
esfera de coordinación, 622
esmeralda, 544
esmeril, 551
especiación, 393
especie(s) del soluto, concentración, 393
espectro
- de absorción, 18
- electromagnético, 3
- fotoelectrónico, 110
- del hidrógeno atómico, 17
- del Sol, 18
- visible, 17
- de masas, F17, 702

espectrometría de masas, 702
espectrómetro electrónico de Auger, F4
espectrómetro fotoelectrónico, 110
espectrómetro de masas, F17, 702
- de imán grande, 702

espectroscopia infrarroja, 84
espectroscopia de microondas, 77
espejo de plata, 708
espin(es), 26
- apareados, 31
- electrónico, 26
- nuclear, 736
- paralelos, 31

espuma, 598
estabilidad nuclear, 654
estable termodinámicamente, 271
estado
- ecuación de, 135
- estándar, 224
- fundamental, 20
- de oxidación, F75

estalactita, 366
estalagmita, 366
estaño, 45, 554, 559
- alótropos del, 259
- blanco, 259
- gris, 259

estearato de sodio, 294
estequiometría, F80
- de gases, 139

éster, 709
estereoisómero, 626, 628
esterificación, 709
esterilización de alimentos, 665
estibnita, 577
estradiol, 732
estrella de neutrones, F19
estrellas, como fuente de elementos, 656
estrés oxidativo, 68
estroncio, 544
estructura
- de blenda de cinc, 181
- de cloruro de cesio, 180
- compacta, 174
- cuaternaria, 724
- cúbica centrada en la cara (fcc), 176
- cúbica centrada en el cuerpo (bcc), 176
- cúbica compacta (ccp), 175
- cúbica primitiva, 176
- electrónica, 1
- de un complejo, 631
- fina, 737
- hexagonal compacta (hcp), 174
- iónica, 179
- de Kekulé, 64, 104
- lineal, F25, 679
- líquida, 169
- plausible, 66
- primaria, 723
- de sal de roca, 179
- secundaria, 723
- terciaria, 724
- de tubos, F25

etano, F35, 101
etanodiol (etilenglicol), 706
etanol, F25, F36, 284, 381, 705
- como combustible, 228
- espectro de RM del, 736

eteno, 90, 680
- bromación, 690
- hidrogenación, 520

éter, 706
- corona, 706

etilbenceno, 678
etilendiamina, 625
etilenglicol (etanodiol), 706
etileno, 103
etino, 90, 104, 681
etóxido, 707
eugenol, 707, 732
evaporación, 283
exactitud, F7
expansión
- de gases ideales, 265
- libre, 202, 265
- reversible isotérmica de gas ideal, 265
- trabajo de, 201

experimento, F4
experimento de Geiger-Marsden, F15
experimento de la gota de aceite, F15
experimento de la ranura de Young, 196
experimento de Stern-Gerlach, 27
explosión, 140
- termonuclear, 671

expresión equilibrada o igualada, F58
extensión de reacción, 342
extracción con solventes, 326
extracción hidrometalúrgica, 537
extrapolación, A8, 132

F

factor de compresibilidad, 150
factor de conversión, A5
factor i de van' Hoff, 308
factor preexponencial, 508
Faraday, M., 466
fármaco anticanceroso, 648

Copyrighted material

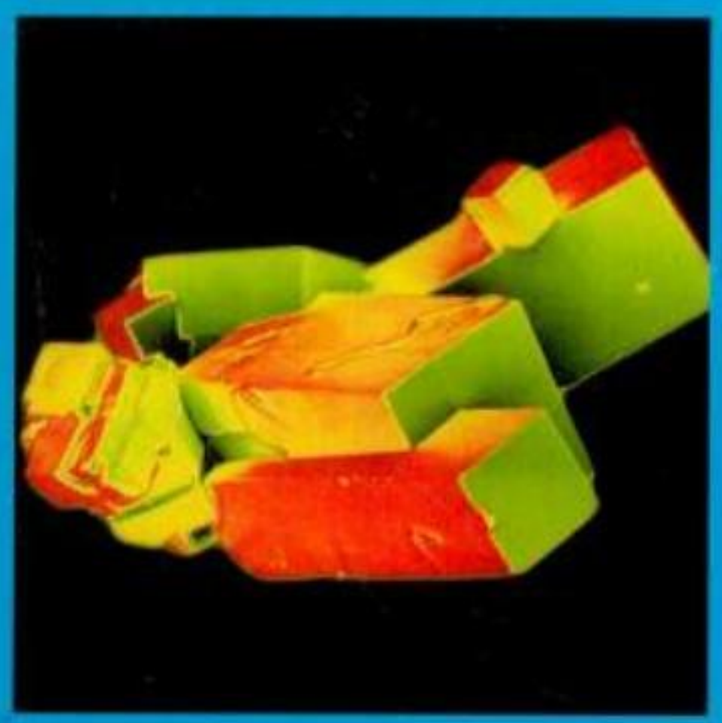
fase, 162
- colestérica, 188
- esméctica, 188
- estacionaria, 326
- nemática, 188
fcc (estructura cúbica centrada en la cara), 176
feldespato, 564
fem (fuerza electromotriz) estándar, 451
- y constante de equilibrio, 461
femtoquímica, 486
fenilcetonuria, 703
fenol, 423, 707
fenolftaleína, F83, 423
ferrita de bario, 642
ferrita de estroncio, 642
ferroceno, 625
ferrofluido, 643
ferromagnetismo, 106, 642
ferromanganeso, 614
fibra, 716
- artificial, 715
- óptica, 566
- sintética, 716
- de vidrio, 719
filtración, F51
fisión, 667
- altamente radiactiva (HRF), 672
- nuclear, 649, 667
- - espontánea, 668
- - inducida, 669
fitoquímico, 68
floculación, 586
flotación por espuma, 617, 619
fluído supercrítico, 291
flúor, 112, 591
- configuración, 33
- extracción, 465
fluoresceína, 601
fluorescencia, 600
fluorita, 590
fluoroapatita, 548, 590
fluoruro, 591
- de hidrógeno, 113, 169, 593
- de plata, 591
forma de los complejos, 625
formación
- energía de gibbs estándar de, 270
formación de iones complejos, 434
formaldehído, 707
formalina, 707
formas moleculares, nombres de, 88
fórmula de Boltzmann, 253
fórmula empírica, F45
- determinación de la, F46
fórmula estructural, F25
fórmula estructural condensada, 679
fórmula molecular, F45
- determinación, F47
fórmula química, F24
fórmula unitaria, F28
fosfato(s), 582
- de calcio, 56
fosfina, 579
fosfolípido, 295
fosforescencia, 600
fósforo, F13, 543, 576
- blanco, 576
- rojo, 575
fosgeno, 66
fotodisociación, 518
fotón, 6
fotosíntesis, 664
fracción, 315
- molar, 142
- - a partir de la molalidad, 303
- - representación, 305
- ocupada, 175
fragilidad, 56
frecuencia, 2
frente de llama, 506
fructosa, 725
fuel oil, 686
fuente de sincrotrón, 197
fuerza ácida
- y carácter polar, 380
- y electronegatividad, 380
- y estructura molecular, 379
- y número de oxidación, 381
fuerza cohesiva, 293
fuerza dipolo-dipolo, 163
fuerza electromotriz, 450
fuerza de enlace, 74
fuerza intermolecular, 150, 161, 217
fuerza ión-dipolo, 162
fuerza de London, 165, 686
fullereno, 557
fullerita, 557
función de distribución radial, 24, 30
función de estado, 207, 219
función de onda, 11
- angular, 20
- para el hidrógeno, 21
- normalizada, 51
- radial, 20
función de trabajo, 6
funcionalización, 688
fusión, 287
- entalpía de, 217
- entropía estándar, 252
- nuclear, 649, 670
- origen termodinámico de la, 269
- bajo presión, 287

G
GABA, 711
galena, 559, 585
Galileo, 128
galón, A4
galvanización, 471, 619
ganga, 617
gas
- carbónico, 696
- definición, F6
- densidad de, 138
- ideal, 135
- - capacidad calorífica molar, 215
- - expansión libre, 265
- - expansión reversible, 265
- - ley, 135
- - ley, cálculos, 136
- - ley, desviaciones, 150
- - volumen molar, 137
- leyes, 130
- mezcla de, 141
- modelo cinético del, 154
- mostaza, 590
- noble, F21, 595
- real, 150
- de síntesis, 536
- solubilidad de, 295
- solubilidad del, y temperatura, 298
gasolina, 686, 695
Gay-Lussac, J.-L., 131
GC-MS (cromatografía de gas-espectrometría de masas), 327
Geiger, H., F15
gel, 598, 600
gel inteligente, 297, 599
gelatina, 600
geocronología, 665
geometría electrónica, 88
Gerlach, W., 27
germanio, 45, 554, 559
Germer, L., 9
Gibbs, J. W., 268
Gillespie, R., 88
gingerona, 732
Gingko biloba, 68
glicina, 710
glóbulo rojo, 309
GLPC (cromatografía de partición gas-líquido), 327
glucosa, F45, 62F, 276, 725
goma, 715
Goudsmit, S., 26
gráfico de Arrhenius, 509
grafito, 556
- composición, 719
- estructura, 182
- romboédrico, 573
Graham, T., 144
Graham, ley de efusión, 144, 672
granito, F50, 564
grasa animal, 709
grasa vacuna, 709
gray (unidad), 659, 661
Grove, W., 474
grupo 1, 538
grupo 2, 543
grupo 13/III, 548
grupo 14/IV, 554
grupo 15/V, 575
grupo 16/VI, 583
grupo 17/VII, 590
grupo 18/VIII, 595
grupo amino, 710
grupo carbonilo, 707
grupo carboxilo, F36, F69, 708
grupo fenilo, 691
grupo funcional, 704
grupo hidroxilo, 705
grupo metilo, F70
grupo principal, F20
guanina, 727
Guldberg, C., 330
gutapercha, 715

H
Haber, F., 328, 355
Hahn, O., 667
Hall, C., 550
haloalcano, F36, 688, 705
halogenación, 690
halógenos, 590
haluro, 552
- de alquilo, 705
- de azufre, 590
- de hidrógeno, 593
- de plata, 618
haz molecular, 514
HCP (estructura hexagonal compacta), 174
HDPE (*high-density polyethylene*, polietileno de alta densidad), 713
Heeger, A., 721
Heitler, W., 97
hélice alfa, 723
helio, 595
- diagrama de fases del, 318, 596
hematite, 615
hemirreacción, 445
hemoglobina, 356, 724
- acción de la, 621
Henry, ley, 295
herrumbre, 471
hertz, 2
Hess, ley de, 225
- cálculos, 226
hexafluoroplatinato de xenón, 595
hexafluoruro de azufre, 88, 590
hexafluoruro de uranio, 672
hexano, 679
hexeno, 679
hibridación y forma molecular, 102
híbrido de resonancia, 64, 694
hidracina, 578
hidratación, 162
- agua de, F32
- entalpía de, 299
hidrato, F32
hidrato de carbono, 725
hidrocarburo, F35, 678
- alifático, 678
- aromático, 678, 691
- como constituyente del petróleo, 686
- enlaces, 103
- insaturado, 679
- saturado, 679
hidrófilo, 294
hidrófobo, 294
hidrogenación, 520, 691
hidrógeno, 536
- atómico, 17
- carbonato de, 543
- densidad del, 536
- espectro del, 17
- función de onda del, 21
- propiedades físicas del, 536
- propiedades químicas del, 537
hidroxiapatita, 548

Copyrighted material

Atkins • Jones



Principios de Química

Los caminos del descubrimiento

3ª EDICIÓN

Esta obra aborda la química como una disciplina viva y dinámica y pone especial énfasis en las técnicas modernas, sus aplicaciones y la resolución de problemas. Alienta a los estudiantes a inquirir y a recorrer el camino del descubrimiento, en tanto sirve como guía para aprender a pensar, a plantear interrogantes y a resolverlos. Para ello, *Principios de Química 3ª edición* está organizado en forma lógica y ofrece un amplio espectro de ayudas pedagógicas. Algunas características de esta nueva edición son:

- La secuencia **"Primero los átomos"** introduce a los estudiantes en la estructura básica de la materia antes de profundizar este conocimiento para desarrollar propiedades e interacciones más complejas.
- Las secciones **Fundamentos** proveen un panorama moderno de los conceptos básicos de la química y pueden utilizarse como resumen o como introducción rápida al material antes de adentrarse en el texto principal.
- Las secciones **"Cómo se hace"** muestran la derivación de ecuaciones clave y alientan a los lectores a comprender la importancia de las matemáticas.
- Los **Enlaces multimedia** integrados a través del texto dirigen a los estudiantes a recursos accesibles mediante Internet.
- El sitio de Internet www.whfreeman.com/chemicalprinciples3e (en inglés) ofrece un abanico completo de herramientas para resolver problemas y para exploraciones químicas. Incluye gráficos interactivos que permiten controlar parámetros, además de una tabla periódica de los elementos interactiva, exámenes online, animaciones, enlaces de Internet y otras utilidades.
- Los recuadros **¿Cómo conocer...?** presentan las técnicas y experimentos utilizados para determinar algunas de las propiedades fundamentales detalladas en el texto; las secciones de **Técnicas** describen importantes métodos experimentales e integran la clase, el laboratorio y el mundo; y los recuadros **Fronteras de la química** exploran los logros de la investigación química moderna y hacen patente cuánto queda aún por aprender.
- Tres niveles de apoyo para la resolución de problemas dentro de cada capítulo: **Ejercicios de muestra** que explican brevemente cómo se utiliza un concepto o fórmula matemática específica; **Ejemplos prácticos** que ayudan a organizar la información y a combinar los conceptos aprendidos; y recuadros de **Herramientas** que enseñan cómo afrontar los principales tipos de cálculos y aplicarlos a la resolución de problemas.
- En cada capítulo, dos **Autoevualuaciones**, una con la respuesta a continuación y otra al final del libro, permiten a los estudiantes comprobar su comprensión del tema tratado en la sección precedente o en un Ejemplo práctico.
- Excelentes **ilustraciones y gráficos,** casi todos disponibles en la página web.

Diseñado para un curso riguroso de química introductoria, *Principios de Química* resultará de gran interés para los estudiantes que se orientan a la ingeniería, las ciencias biológicas y la medicina, las ciencias del medio ambiente y las carreras de química.

ISBN: 978-950-06-0080-4
ISBN: 978-84-7903-734-5

9 789500 600804

9 788479 037345

EDITORIAL MEDICA panamericana

Copyrighted material