

QUÍMICA INORGÁNICA

qui

qui
MICA
INORGI
NICA

Héctor S. Odetti

Eduardo J. Bottani

UNIVERSIDAD NACIONAL
DEL LITORAL



Autores

Héctor S. Odetti y Eduardo J. Bottani

Coautores

René O. Güemes

Adriana Ortolani

María del Carmen Tiburzi

Colaboradores

Claudia Falicoff

Pablo Húmpola

Reynaldo Lezna

Azucena Mondino

José Raffaelli

Ricardo Rodríguez



**UNIVERSIDAD
NACIONAL
DEL LITORAL**

Rector **Enrique Mammarella**

Director de Planeamiento y Gestión Académica **Daniel Comba**

Directora Ediciones UNL **Ivana Tosti**

.....

Bottani, Eduardo
Química inorgánica / Eduardo Bottani ;
Héctor S. Odetti. - 4a ed. - Santa Fe :
Ediciones UNL, 2020.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: online
ISBN 978-987-749-185-2

1. Química Inorgánica. I. Odetti, Héctor S.
II. Título
CDD 546

.....

© Eduardo Bottani, Héctor S. Odetti, 2020.

© ediciones  UNL, 2020

Coordinación editorial
María Alejandra Sedrán
Coordinación diseño
Alina Hill
Producción general
Ediciones UNL

—

editorial@unl.edu.ar
www.unl.edu.ar/editorial

.....



hdl.handle.net/11185/5523

*A nuestras esposas e hijos, por el
apoyo incondicional que
permanentemente nos brindan sin
pedir nada a cambio.*

*A la Universidad Nacional del
Litoral por brindarnos la
posibilidad de esta publicación.*

PRÓLOGO DE LA TERCERA EDICIÓN

Vamos, ánimo, dije para mis adentros, deja de pensar en la Sabiduría: pide ayuda a la Ciencia.

Umberto Eco, El péndulo de Foucault. ed. Debolsillo, 2003, p 25.

La finalidad que se persigue con la presente edición de este libro es dar una revisión al conjunto de capítulos desarrollados en los anteriores. Debemos agradecer a nuestros lectores que han permitido, desde el año 1999 a la fecha, agotar todos los ejemplares y encarar este nuevo desafío a la luz de la actualización científica – tecnológica producida.

Se han modificado, algunos “Murales de la Ciencia” y se introdujeron unas frases autosostenidas en sí mismas pero que unidas todas al finalizar este libro sintetizan una reflexión sobre la Ciencia y su relación con la sociedad. Este pensamiento fue extractado y elaborado de “*Sobre Ciencia*” de Barry Barnes (1987), editorial Labor, S.A. Barcelona.

Se adoptan las dos nomenclaturas de acuerdo a los grupos a que pertenecen, así es que los denominamos al capítulo, por ejemplo Grupo 13 (grupo III), y se reordenó la presentación en cada uno siguiendo una mejor lógica para su estudio y comprensión.

Se actualizaron los datos termodinámicos, agregando constantes, corrigiendo potenciales, diagramas, y entalpías, como así también se revisó el capítulo referente a los problemas.

No puedo dejar de mencionar en este prólogo, que durante el proceso de modificación para esta edición, el Dr. Eduardo Bottani, por causas naturales, falleció repentinamente el día 24 de octubre del año 2003.

La ausencia de su persona, implicó para el grupo de trabajo, un doble desafío dado que, por un lado era el referente científico en que todos los miembros de la cátedra nos apoyábamos, y por otra -esto en sentido estrictamente personal- era un amigo con el cuál compartíamos además, momentos agradables con nuestras respectivas familias.

Después del caprichoso revés, no queriendo dejar inconclusa esta tarea y haciendo honor a la personalidad del Dr. Eduardo Bottani, es que completamos la revisión y la dejamos nuevamente en manos de alumnos y profesores, sabiendo que ellos nos acercaran la crítica constructiva, a partir de la cuál podremos mejorar la propuesta en ediciones venideras.

PRÓLOGO INVITADO DE LA PRIMERA Y SEGUNDA EDICIÓN

Escribir un libro de Química Inorgánica en el 2000, es decir, para el siglo XXI no es una empresa sencilla. Primero no lo es por el cambio estructural que ha sufrido la ciencia donde, desde distintos ángulos y desde las distintas disciplinas ha permitido encontrar la explicación de muchos aspectos de la química, la física y la matemática y la biología que muestran su aproximación a la "verdad", verdad superior a nuestro común intelecto.

En el siglo XX, desde los libros de Mellor ya sea en su compendio o en la obra completa así como Riesenfeld, por señalar algunos de los que más se usaban en la Universidad Nacional de La Plata, se informaba sobre las propiedades y preparación de los elementos y sus compuestos, hasta el momento en que Linus Pauling nos abrió el panorama y nos deleitó empezando a explicar sus propiedades. Se inició entonces en la Universidad la discusión sobre cuánto de teoría y cuánto de información. Los autores describen muy bien su posición, correcta para mi pensamiento, de basarse en las teorías de la mecánica cuántica que explicadas como están en el texto resultan fácilmente entendibles para alumnos que hayan hecho un primer curso de Química General y de matemáticas. Además se basan en las ideas e hipótesis por el momento más aceptadas pero sin olvidar la información de una bien amplia química descriptiva que provee el conocimiento necesario para un curso de Química Inorgánica, que si bien lo definen como Introducción, entrega los conocimientos suficientes para todos aquellos que necesitan en sus carreras o profesiones de su conocimiento.

Resulta también muy interesante el "Mural de la Ciencia" que introduce a cada tema en particular y sobre todo que encontramos en ellos desde la presentación del último premio Nobel de Química a la historia de cómo se descubrieron algunos elementos, lo que hace más atractivo al texto puesto que para escudriñar en el futuro es necesario conocer el ahora y su historia.

El texto incluye los últimos conocimientos sobre nuevos materiales y no deja de lado las implicancias biológicas que tienen algunas sustancias sobre los seres vivos y el medio.

Conozco a los autores desde sus comienzos y en sus constantes progresos y es mi deseo que los destinatarios del libro disfruten de su lectura como he disfrutado yo.

Prof. Dr. Lydia E. Cascarini de Torre
Mayo de 2000

PRÓLOGO DE LA PRIMERA Y SEGUNDA EDICIÓN

*Sobre la faz entera de la naturaleza
hay una máscara de teoría.
William Wheweell*

El progreso científico y el desarrollo tecnológico, han provocado, aunque parezca una contradicción, un retorno a las fuentes de la actividad científica. En efecto, los primeros científicos eran personas con una amplia preparación, capaces de abordar variados temas de interés sin mayores esfuerzos, tampoco era extraña la colaboración entre estudiosos de distintas áreas que produjeron grandes avances del conocimiento. Con el desarrollo científico se fue generando una especialización cada vez más profunda, hasta que se llegó, tal vez exagerando un poco, a lo que podríamos decir "expertos" en un tema y "analfabetos" en el resto de la ciencia. Desde no hace mucho tiempo atrás se empezó a revertir esta situación pues nos hemos dado cuenta que los problemas que intentamos resolver no involucran una sola área de conocimiento sino que, por el contrario, requieren de la metodología y conocimiento adquiridos en áreas muy disímiles. Científicos como I. Langmuir (premio Nobel de Química en 1932) eran capaces de enseñar Química, desarrollar teorías sobre el enlace químico, hacer posibles desarrollos tecnológicos como la mejora en la eficiencia y duración de las lámparas incandescentes, sentar las bases de la fisicoquímica de superficies, etc.

Este final de siglo, caracterizado por la necesidad de una alfabetización científica y tecnológica, coloca a la Química como una ciencia fundamental dado que muchos de los problemas que se estudian implican, en mayor o menor medida transformaciones de la materia. Por este motivo se hace imprescindible el estudio de la misma, obviamente que la profundidad del conocimiento requerido no es igual para todos. Las necesidades son diferentes y van desde una sólida formación básica hasta un simple manejo de terminología utilizada en la Química, con el objetivo, nada sencillo, de facilitar la comunicación entre los componentes de un grupo de trabajo multidisciplinario conformado por químicos, matemáticos, físicos, biólogos e ingenieros.

La Química Inorgánica fue hasta los años cincuenta la "hermana pobre de la Química", y *los que estábamos al tanto de la situación por la que atravesaba la química inorgánica en las universidades, hace veinte o treinta años, recordábamos que, en ese momento, se consideraba, en general, como una parte gris y poco interesante de la carrera (...). Esta situación pertenece ya al pasado, y para los propósitos de nuestra discusión definiremos hoy la química inorgánica como el estudio integrado de la formación, composición, estructura y reacciones de los elementos químicos y sus compuestos, exceptuando la mayor parte de los del carbono.* R. Nyholm, *The Renaissance of Inorganic Chemistry*, 1956.

Este renacimiento de la Química Inorgánica trajo aparejado una dicotomía, Química Inorgánica descriptiva o Química Inorgánica estructural. En nuestra opinión ninguno de los dos extremos son adecuados y debe buscarse un equilibrio entre ambas visiones. De hecho, un curso totalmente descriptivo obliga al estudiante a un esfuerzo importante de memoria y el conocimiento adquirido es, en consecuencia, efímero. Por otra parte, un curso totalmente estructural hace al

conocimiento duradero, pero carece de la componente práctica indispensable para que el mismo sea plenamente útil.

Existen, en la actualidad, excelentes libros de Química Inorgánica con distintos enfoques, sin embargo y movilizadas por la necesidad de nuestros alumnos universitarios presentamos este texto introductorio que puede ser utilizado como base para un curso más general y no requiere un grado de profundidad elevado.

También es nuestro objetivo cubrir esta necesidad mediante un enfoque mixto, es decir, siempre que sea posible se presentan aspectos básicos que permiten racionalizar una serie de hechos experimentales, disminuyendo el esfuerzo memorístico y sin perder el rigor en el lenguaje ni en los aspectos teóricos, presentamos la química de los elementos representativos en un orden tradicional de acuerdo a los grupos a los que pertenecen. Adoptamos la nomenclatura de Grupo I, II, III, IV, etc., porque no está establecido claramente la conveniencia del nombrarlos Grupo I, II, XIII, XIV, XV, etc., desarrollamos las propiedades generales de los mismos, sus principales reacciones, compuestos más importantes, métodos de obtención industriales y de laboratorio y las principales aplicaciones de los elementos más importantes de cada grupo.

A su vez los primeros capítulos están dedicados a la estructura atómica y molecular según la visión mecanocuántica en la que hemos profundizado sólo lo suficiente como para introducir los conceptos básicos.

Presentamos el enlace químico como una interacción electrostática pura, en este sentido, no realizamos ninguna clasificación del enlace. Evitamos introducir conceptos como enlace covalente o iónico en forma directa aunque estos términos surgen en algunos momentos pero más bien para caracterizar ciertos comportamientos y para mantener cierto grado de compatibilidad con la mayoría de los textos disponibles hoy en día.

También es notorio que hemos ignorado ciertos aspectos considerados habituales en los libros de Química referidos, en su mayoría, al tema de estructura electrónica de átomos y moléculas. En este sentido hemos privilegiado presentar modelos y/o ideas que se consideran correctas y que no requieran de "ajustes" para salvar incómodas excepciones. Es preferible presentar un modelo más complejo en lugar de uno que induce a crear imágenes falsas que luego restringen el marco de interpretación del alumno, sin experiencia y preparación profundas para distinguir entre una analogía, un modelo y la realidad.

Convencidos estamos que, debe desarrollarse un modelo teórico de enlace que simplifique y aclare las divergencias entre las propuestas existentes: desde el "simplismo" de Lewis a la "engorrosa" interpretación mecanocuántica.

Otro aspecto que consideramos importante y al que le hemos dedicado un capítulo es el de los compuestos de coordinación o complejos.

Sin duda, la incorporación de la química a la enseñanza secundaria se produjo en la década de los ochenta en el siglo pasado, cuando la tabla periódica la dotó de cierta coherencia, y pudo disponer de su propia publicación especializada en alemán, pero una vez determinados los pesos atómicos con unos pocos decimales más, resultó que los números atómicos ofrecían una explicación más racional a la periodicidad y de la diferenciación de las tierras raras y de unos cuantos elementos "ocultos". Parecía entonces que quedaban pocos problemas interesantes dentro de la química inorgánica que merecieran ser investigados. La excepción la constituía un grupo de compuestos conocidos como "compuestos complejos" que, a comienzos del siglo XX, parecen ofrecer oportunidades a la

química preparativa especializada, a aventurarse en la estereoquímica y, asimismo daban lugar a la controversia y el debate sobre los estados de valencia y estructura. William H. Btock, Historia de la Química, 1998.

Sin embargo, coherentes con las ideas más arriba detalladas, solamente desarrollamos la teoría de campo cristalino, la cual permite explicar de manera simple la mayoría de los aspectos básicos del comportamiento químico de este tipo de compuestos.

Iniciamos cada capítulo con una lectura que hemos denominado "Mural de la Ciencia", en la cual acercamos a nuestros lectores diferentes avances científicos-tecnológicos, como así también reflexiones de tipo histórico-epistemológicas.

Como forma de ejercitación, al finalizar el desarrollo teórico presentamos una serie de problemas y preguntas y además, un apéndice, en el que se ha incluido una serie de tablas con datos numéricos actualizados que se utilizan en el texto.

Finalmente, queremos agradecer a todos los que han colaborado para que este libro sea posible. Esperamos que el mismo sea accesible a todos los estudiantes de nuestro medio recordándoles que: *".... la ciencia y la poesía en su sentido más amplio son afines (...). Concebida así, la ciencia puede florecer sólo en una atmósfera de libertad completa, protegida de las irritantes molestias de la necesidad y la utilidad, pues el científico debe ir a donde su imaginación le lleve". Peter Medawar, en "El extraño caso de los ratones moteados", 1997.*

Los autores
Mayo de 2000

ÍNDICE

Prólogo de la tercera edición	9
Prólogo invitado de la primera y segunda edición	11
Prólogo de la segunda y tercera edición	13
Índice temático	17
Mural de la Ciencia: Cuando la Física se encuentra con la Química	23
1. Estructura electrónica de la materia	25
1.1 Dualidad onda-partícula	
1.2 Principio de incertidumbre	
1.3 Postulados de la mecánica cuántica	
1.4 Ψ y el tiempo	
1.5 Ecuación de Schördinger	
1.6 El átomo de hidrógeno	
1.7 Átomos plurielectrónicos	
Mural de la Ciencia: Un problema idiomático y la tabla periódica	41
2. Enlace químico	43
2.1 Enlace químico y orbitales moleculares	
2.2 Teoría del orbital molecular	
2.3 Moléculas del segundo período	
2.4 Moléculas diatómicas heteronucleares	
2.5 Moléculas poliatómicas y orbitales atómicos híbridos	
Mural de la Ciencia: El hidrógeno como combustible	67
3. Hidrógeno	69
3.1. Introducción	
3.2. Estado natural e isótopos	
3.3 Estados de oxidación y química del hidrógeno	
3.4 Compuestos más importantes	
3.5 Métodos de obtención de laboratorio	
3.6 Métodos de obtención industriales	
3.7 Usos del hidrógeno	
3.8 Usos del H ₂ como combustible	
3.9 Compuestos del hidrógeno	
3.10 Hidruros	
3.11 El agua	
3.12 Enlace por puente de hidrógeno y propiedades anómalas del agua	
Mural de la Ciencia: Un corazón que funciona con litio	87
4. Elementos de los grupos 1 y 2 (I y II)	89
4.1 Estructura electrónica	
4.2 Propiedades físicas	
4.3 Reactividad química	
4.4 Reacciones con oxígeno	
4.5 Reacción con hidrógeno	
4.6 Reacción con halógenos (Grupo VII)	
4.7 Reacción con nitrógeno	
4.8 Reacción con azufre	
4.9 Reacción con carbono	

4.10 Reacciones con agua y ácidos	
4.11 Oxidos	
4.12 Sales	
4.13 Estabilidad térmica de oxo-compuestos	
4.14 Solubilidad de las sales en agua	
4.15 Propiedades anormales de Li y Be	
4.16 Similitudes diagonales	
4.17 Abundancia	
4.18 Obtención de los elementos al estado tipo	
4.19 Obtención de algunos productos importantes	
4.20 Dureza del agua	
4.20.1. Inconvenientes provocados por la dureza del agua	
4.20.2 Métodos de ablandamiento	
4.20.3 Comparación de los métodos de ablandamiento	
4.21 Usos	
Mural de la Ciencia: El aluminio ¿Un combustible para cohetes?	107
5. Elementos del Grupo 13 (III)	109
5.1 Fuentes, propiedades y obtención del boro	
5.1.1 Compuestos del boro	
5.1.2 Haluros de boro	
5.1.3 Compuestos oxigenados	
5.1.4 Similitudes diagonales entre el boro y el silicio	
5.1.5 Usos del boro y sus compuestos	
5.2 Aluminio	
5.2.1 Fuentes, abundancia y extracción del Al.	
5.2.2 Propiedades físicas y químicas del aluminio	
5.2.3 Compuestos de aluminio. Óxido de aluminio	
5.2.4 Aluminosilicatos	
5.2.5 Haluros	
5.2.6 Alumbres y espinelas	
5.2.7 Iones de Al	
5.2.8 Usos del aluminio y sus compuestos	
5.2.9 Aleaciones del aluminio	
Mural de la Ciencia: Fullerenos o el regreso del hijo pródigo del carbono.....	125
6. Elementos del Grupo 14 (IV).....	127
6.1 Características generales	
6.2 Abundancia y extracción	
6.3 Alotropía	
6.4 Consideraciones generales sobre la reactividad química	
6.5 Estados de oxidación	
6.6 Propiedades únicas del carbono	
6.7 Óxidos	
6.8 Haluros	
6.9 Hidruros	
6.10 Sulfuros	
6.11 Carburos	
6.12 Compuestos oxigenados del silicio: silicatos naturales	
6.13 Usos	
Mural de la Ciencia: La nitroglicerina: ¿explosivo o medicamento?.....	149

7. Elementos del Grupo 15 (V).....	151
7.1 Nitrógeno	
7.2 Compuestos de nitrógeno	
7.2.1 Amoníaco	
7.2.2 Sales de amonio	
7.2.3 Oxidos de nitrógeno	
7.2.4 Acidos del nitrógeno	
7.2.4.1 Propiedades y obtención en el laboratorio del HNO ₃	
7.2.4.2 Método de preparación industrial del HNO ₃	
7.3 Usos	
7.4 Fósforo	
7.5. Compuestos del fósforo	
7.5.1 Oxiacidos, productos de condensación y oxisales del fósforo	
7.6 Usos	
7.7 Otros elementos del grupo	
Mural de la Ciencia: Un ejemplo de alotropía: el ozono	169
8. Elementos del Grupo 16 (VI)	171
8.1 Oxígeno	
8.1.1 Métodos de obtención del oxígeno	
8.1.2 Usos del oxígeno	
8.1.3 Compuestos del oxígeno	
8.1.3.1 Peróxidos	
8.1.3.2 Superóxidos	
8.1.4 El ozono en la atmósfera	
8.1.4.1 Calidad de la atmósfera: un problema de creciente gravedad	
8.1.4.2 ¿Qué sorpresas desagradables, que afectaran al planeta entero y al hombre, nos esperan?	
8.1.4.3 Destrucción del ozono	
8.1.4.4 Compuestos halocarbonados	
8.2 Azufre	
8.2.1 Alotropía del azufre	
8.2.2 Abundancia y extracción	
8.2.3 Usos del azufre	
8.2.4 Compuestos del azufre	
8.2.4.1 Sulfuro de hidrógeno y sulfuros	
8.2.4.2 Oxidos, oxoaniones y oxoácidos del azufre	
8.2.4.2.1 Lluvia ácida	
8.2.4.3 Compuestos halogenados	
8.3 Polonio	
Mural de la Ciencia: El descubrimiento del flúor	199
9. Elementos del Grupo 17 (VII).....	201
9.1 Métodos de obtención	
9.1.1 Métodos de obtención industrial	
9.1.2 Métodos de obtención en el laboratorio	
9.2 Los halógenos como agentes oxidantes	
9.3 Reacciones con agua y álcalis	
9.4 Compuestos de los halógenos	
9.4.1 Haluros	

9.4.2 Haluros de hidrógeno	
9.4.3 Compuestos binarios con el oxígeno	
9.4.4 Oxiácidos y sales derivadas de los halógenos	
9.4.4.1 Ácidos hipohalogenados e hipohalitos	
9.4.4.2 Ácido cloroso y cloritos	
9.4.4.3 Ácidos hálcos y halatos	
9.4.4.4 Ácidos perhálcos y perhalatos	
9.4.5 Compuestos interhalogenados	
9.4.6 Pseudohalógenos o halogenoides	
9.5 Ocurrencia de los halógenos	
9.6 Usos de los halógenos y sus compuestos	
9.7 Usos del cloro en pesticidas y herbicidas.	
Mural de la Ciencia: El Radón como cancerígeno.....	225
10. Elementos del grupo 18 (VIII): los gases nobles	227
Mural de la Ciencia:	
Energía Biológica: ¿un mecanismo dependiente del hierro.....	233
11. Elementos de transición	235
11.1 Compuestos complejos o de coordinación	
11.2 Nomenclatura	
11.3 Estereoquímica de los compuestos complejos	
11.4 Enlace químico en compuestos de coordinación	
11.5 Teoría de campo cristalino	
11.5.1 Δ y $10Dq$	
11.5.2 Efecto Jahn-Teller en complejos octaédricos	
11.6 Diagramas de energía y espectros de compuestos complejos	
11.6.1 Algunas transiciones electrónicas	
11.6.2 Espectros de los complejos de spin alto	
11.7 Isomería en los compuestos complejos	
11.7.1 Isomería geométrica	
11.7.2 Isomería óptica	
11.7.3 Otros tipos de isomería	
11.8 Reacciones generales de los compuestos complejos	
11.8.1 Síntesis de los compuestos complejos	
11.8.2 Reacciones de sustitución de ligandos	
11.9 Estabilidad de los compuestos complejos	
Mural de la Ciencia: Materiales fotocromáticos	279
12. Elementos de la primera serie de transición	281
12.1 Consideraciones generales	
12.2 Características y química de los elementos	
12.2.1 Titanio (Ti)	
12.2.2 Vanadio (V)	
12.2.3 Cromo (Cr)	
12.2.4 Manganeso (Mn)	
12.2.5 Hierro (Fe)	
12.2.6 Cobalto (Co)	
12.2.7 Níquel (Ni)	
12.2.8 Cobre (Cu)	
12.3 Obtención de algunos metales de la primera serie de transición	
12.4 Usos de algunos metales de la primera serie de transición	

12.5 Elementos de transición en sistemas biológicos	
12.6 Zinc (Zn), Cadmio (Cd) y Mercurio (Hg)	
Mural de la Ciencia: Cisplatino: El más fuerte y silencioso.....	313
13. Elementos de la segunda y tercera serie de transición	315
13.1 Circonio (Zr) y Hafnio (Hf)	
13.2 Niobio (Nb) y Tantalio (Ta)	
13.3 Molibdeno (Mo) y Tungsteno (W)	
13.4 Tecnecio (Tc) y Renio (Re)	
13.5 Metales del grupo del platino	
13.6 Plata (Ag) y Oro (Au)	
14. Reflexión sobre Ciencia.....	333
15. Problemas y preguntas para cada capítulo	335
16. Apéndice de datos	359
A1) Constantes de equilibrio	361
A2) Potenciales de ionización de los elementos en estado gaseoso	366
A3) Afinidad electrónica de algunos elementos	367
A4) Energías de hidratación de iones gaseosos	367
A5) Calores de sublimación de algunos elementos	367
A6) Energías de enlace	368
A7) Energías reticulares	368
A8) Calores de formación de algunos compuestos	370
A9) Diagramas de Latimer	371
A10) Pesos atómicos relativos de los elementos	384
A11) Escala de electronegatividades de Pauling	385
A12) Radios atómicos	386
17. Bibliografía	387
18. Índice alfabético	389

MURAL DE LA CIENCIA

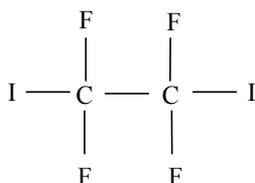
En todas las sociedades, la gente especula sobre la forma que adoptará el cambio social y las oportunidades y los problemas que habrán de afrontar en algún momento del futuro.

CUANDO LA FISICA SE ENCUENTRA CON LA QUIMICA

En 1981 el premio Nobel de Física fue compartido por cuatro científicos. Dos de ellos, Arthur Schawlow (Universidad de Stanford, USA) y Nicolaas Bloembergen (Universidad de Harvard, USA) lo recibieron por sus trabajos en espectroscopía láser. Sus trabajos consistían en utilizar la luz láser para excitar átomos y estudiar los espectros de emisión y de absorción de esos átomos. Schawlow fue, de hecho, uno de los inventores del láser. La espectroscopía atómica y molecular permite revelar los detalles íntimos de cómo están conformadas las moléculas, los niveles de energía que ocupan los electrones, etc.

Hoy, 18 años después, el premio Nobel de Química, fue otorgado a Ahmed H. Zewail (California Institute of Technology, USA) por sus estudios en la química de reacciones en la escala del femtosegundo (10^{-15} s). Las contribuciones de Zewail han dado a los científicos las herramientas necesarias para comprender detalles de las reacciones químicas en una escala de tiempo que hasta hace no mucho era impensable. Ahora es posible observar los cambios que ocurren en las sustancias mientras se están rompiendo enlaces químicos y formando los nuevos. Las técnicas desarrolladas por Zewail se basan en el uso del láser y permiten mejorar nuestro conocimiento pues ahora podemos ver qué es lo que ocurre en el mismo momento en que está sucediendo y no como antes que lo debíamos inferir sobre la base de los productos formados.

El experimento de Zewail consiste en iluminar una mezcla de reactivos con dos haces láser intermitentes; uno de ellos lleva a las moléculas a un estado excitado y dispara la reacción química, el segundo, de menor energía se elige de manera que permita observar a la molécula original o alguna de sus formas modificadas. Regulando el intervalo de tiempo entre el primer láser y el segundo es posible observar cómo cambian las moléculas de los reactivos en función del tiempo. Las estructuras observadas y los tiempos a los que aparecen son comparados con las predicciones realizadas mediante simulaciones en computadora con el fin de ganar valioso conocimiento sobre las reacciones químicas a escala atómica. Como ejemplo es posible mencionar el estudio realizado por Zewail y sus colaboradores de la reacción de disociación del tetrafluordiyodoetano ($\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$):



Hasta el momento no se sabía si la reacción ocurría en un solo paso, es decir ambos átomos de yodo se pierden al mismo tiempo, o si primero se elimina un átomo y luego el otro. Zewail presentó evidencia irrefutable que el primer enlace I-C se rompe a los 200 fs y que la ruptura del segundo requiere 100 veces más de tiempo. La importancia de la técnica desarrollada por Zewail radica en que puede ser aplicada a cualquier sistema desde gases, líquidos, sólidos, superficies, catalizadores, polímeros y sistemas biológicos tales como proteínas y hasta el ADN.

1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA MATERIA

A fines del siglo pasado y a medida que la física progresó se comenzaron a estudiar fenómenos que aparecían como inexplicables si se describían según las leyes de la física clásica. Entre ellos podemos mencionar:

- 1) Radiación del cuerpo negro
- 2) Efecto fotoeléctrico
- 3) Capacidad calorífica de sólidos
- 4) Espectros atómicos y efecto Zeeman

Todos estos fenómenos o procesos físicos no podían ser descriptos satisfactoriamente por aplicación de las de la física desarrollada, entre otros, por Newton. A medida que el tiempo transcurrió se hizo cada vez más evidente la necesidad de desarrollar una nueva teoría. En el intento de explicar estos fenómenos nace la mecánica cuántica.

El físico Max Planck, reconociendo la ineficacia de los tratamientos clásicos, e insistiendo en la supremacía de los hechos experimentales sobre las teorías (que rápidamente cambian frente a pequeñas diferencias experimentales) cuando ambas se hallaban en conflicto; sostuvo que el carácter de la radiación del cuerpo negro revela la acción de ciertas leyes naturales hasta el momento desconocidas.

Al estudiar las formas en que dos cuerpos, que se encuentran a distinta temperatura, intercambian energía, Kirchoff descubrió que este intercambio de energía se produce aún si ambos cuerpos se encuentran en el vacío. Esto significa que los cuerpos intercambian energía bajo la forma de radiación electromagnética y una consecuencia interesante de esta ley es que el intercambio de energía es función solamente de la temperatura y no depende del material que constituye a los cuerpos. Con fines teóricos se definió un objeto que era capaz de absorber el 100% de la radiación que recibe y se lo denominó *cuerpo negro*.

Planck estudió el problema de la radiación del cuerpo negro y observó que si persistía en el uso de las leyes de la física clásica no era posible resolver el problema.

El primer paso que dio Planck consistió en aceptar la expresión siguiente para la energía radiada por un objeto caliente, expresión que tiene su origen en la termodinámica clásica:

$$E_{\lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} \bar{\epsilon} \quad (1.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación y $\bar{\epsilon}$ es la energía promedio de dicha radiación. Sin embargo rechazó la expresión:

$$\bar{\epsilon} = kT \quad (2.1)$$

dada por la teoría cinética.

Planck introdujo tres suposiciones para obtener concordancia con los valores experimentales pero que estaban en contradicción con las teorías clásicas:

1) La energía del sistema no puede variar continuamente solamente lo hace en cantidades discretas.

$$\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n \quad (3.1)$$

2) Estas energías tienen simplemente el orden aritmético

$$0, 1, 2, \dots, n \quad (4.1)$$

por lo tanto, en general vale que:

$$\epsilon_n = n \epsilon_1 \quad (5.1)$$

donde el n es un número entero que toma valores: 1, 2,.... Además: $\epsilon_0 = 0$

3) El menor valor de energía disponible es proporcional a la frecuencia de la radiación emitida:

$$\epsilon_1 = h \nu \quad (6.1)$$

Más tarde se comprobó que h es una constante universal, tal como lo son la masa del electrón, su carga o la velocidad de la luz y se la denominó constante de Planck. El valor de h es $6.62 \cdot 10^{-27}$ erg.s o $6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s.

1.1 Dualidad onda-partícula

A principios de siglo los científicos afirmaban que los fenómenos físicos podrían agruparse en dos categorías: *clásicos* y *ondulatorios*. Todos aquellos fenómenos que involucraban partículas o cualquier objeto material eran considerados clásicos y los que involucraban radiaciones como la luz eran catalogados como ondulatorios.

Una propiedad de la materia es que está constituida por partículas discretas. Tanto Planck como Einstein demostraron que para explicar el efecto fotoeléctrico y la radiación del cuerpo negro se debían otorgar propiedades de partículas a la luz.

De Broglie postuló que toda la materia posee propiedades ondulatorias y que a toda partícula en movimiento se encuentra asociada una radiación de longitud de onda, λ , dada por:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (7.1)$$

donde h es la constante de Planck; m la masa de la partícula y v su velocidad. El producto de la masa por la velocidad es el impulso, p, de la partícula.

Thomson, por un lado, y Davisson y Germer, por otro, estudiando la difracción por cristales de Rayos-X, que no son otra cosa que electrones, llegaron a la conclusión que el postulado de De Broglie era correcto pues los electrones, partículas materiales, podían sufrir el mismo fenómeno que la luz.

Finalmente se llegó a la conclusión que cada clase de fenómeno (onda / partícula) hace más evidentes diferentes propiedades de todos los objetos materiales. La dualidad onda - partícula se acentúa con la disminución del tamaño del sistema.

Por ejemplo consideremos dos partículas de masas diferentes que se mueven a la misma velocidad y apliquemos la ecuación (7.1). La primera de ellas es una pelota de tenis y cuya masa sea 200 g y se mueva a una velocidad de 300 cm/s por lo que tendrá una longitud de onda asociada $\lambda_1 = 1.1 \cdot 10^{-31}$ cm. Si la segunda partícula es un electrón cuya masa es de aproximadamente 10^{-27} g y su velocidad es la misma que la de la pelota de tenis, entonces su longitud de onda asociada es $\lambda_2 = 2.2 \cdot 10^{-2}$

cm. Vemos que cuando el tamaño del sistema, pelota de tenis, es grande sus propiedades ondulatorias son despreciables mientras que para el caso de una partícula microscópica, electrón, éstas adquieren relevancia.

1.2 Principio de incertidumbre

Una de las consecuencias más importantes de la naturaleza dual de la materia es el principio de incertidumbre de Heissenberg. Este principio dice que es imposible conocer simultáneamente el momento (producto de la masa por la velocidad) y la posición de una partícula con absoluta exactitud o certeza. Esto significa que a medida que aumenta la precisión del momento o la velocidad se hace menos precisa la medida de su posición.

Este principio es fácilmente explicable de la siguiente manera. Supongamos que deseamos determinar la posición y la velocidad con que se mueve un electrón en un momento dado. Para poder determinar la posición debemos primero ser capaces de "ver" al electrón para lo cual debemos "iluminarlo" con una luz cuya longitud de onda sea lo suficientemente pequeña. Sin embargo, esta radiación lleva una gran cantidad de energía la que es transferida al electrón en el momento de "iluminarlo" produciendo un cambio en su velocidad en el mismo instante. Obviamente este fenómeno, si bien ocurre también cuando repetimos el experimento con una pelota de tenis y una linterna, la energía que le transfiere un fotón de luz visible a una partícula macroscópica como la pelota de tenis es despreciable y el cambio de velocidad de la pelota no es medible. Nuevamente nos encontramos con propiedades de las partículas que se hacen evidentes a medida que disminuye su tamaño.

El principio de incertidumbre tiene una representación matemática que está dada por la ecuación siguiente para el caso de una partícula que se mueve en la dirección del eje x:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (8.1)$$

donde Δp_x es el error con el que determinamos el impulso de la partícula; Δx es el error con el que se determina la posición y h es nuevamente la constante de Planck.

Volviendo ahora al ejemplo de la pelota de tenis, supongamos que su $m = 200$ g, $v = 300$ cm/s lo que nos da un impulso, p , $6 \cdot 10^4$ g.cm/s. Consideremos la medición de la posición y su momento en forma simultánea. Supongamos también que al impulso lo mediremos con una precisión de una parte en un billón, es decir con un error de 1 en 10^{12} ; lo que implica conocer el valor del momento con un error menor que $6 \cdot 10^{-7}$ g.cm/seg. Aplicando la ecuación del principio de incertidumbre resulta que $\Delta x \geq 10^{-21}$ cm que es un valor extremadamente pequeño y no hay instrumento capaz de medir una distancia tan pequeña con lo cual concluimos que podemos medir con la precisión que deseamos la posición y la velocidad de una pelota de tenis.

Veamos ahora que sucede, en las mismas condiciones, con un electrón cuya masa es 10^{-27} g y que se mueve a la misma velocidad. El impulso vale $3 \cdot 10^{-25}$ g.cm/s y si la precisión fuera la misma resulta que el error que cometemos en la

determinación de su posición es $\Delta x \geq 10^9$ cm (10000 km!) lo que significa que no podemos determinar la posición y la velocidad en forma simultánea.

1.3 Postulados de la mecánica cuántica

Los principios básicos de la Mecánica Cuántica pueden ser escritos y generalmente se hace, de varias formas diferentes siempre llamados postulados. Estos postulados constituyen el fundamento de la teoría y a partir de ellos debe ser posible deducir cualquier consecuencia de la teoría. Siempre se construyen una serie de postulados los que pueden combinarse de diferentes maneras para producir distintos conjuntos de postulados pero siempre son equivalentes. A los fines prácticos de un curso de Química Inorgánica no necesitamos conocer todos los postulados y solamente veremos uno de ellos y si más adelante es necesario haremos referencia a los otros.

Postulado I:

Todo sistema queda descrito por una función matemática (Ψ) denominada función de onda. Esta función, que puede ser real o imaginaria, contiene la información necesaria para calcular todas las propiedades del sistema. La función de onda es función de las coordenadas de todas las partículas que forman el sistema y del tiempo.

No cualquier función matemática sirve como función de onda sino que debe cumplir ciertos requisitos:

- 1) Ser continua en todo el espacio de aplicación de la función.
- 2) Debe estar normalizada, condición que se escribe en términos matemáticos como sigue:

$$\int_V \Psi \Psi^* dV = 1 \quad (9.1)$$

donde V simboliza todo el espacio; ψ es la función de onda y ψ^* el complejo conjugado de ella.

La función de onda, Ψ , no tiene significado físico alguno. Solamente tiene sentido físico el cuadrado de la función o más correctamente el producto de la función por su complejo conjugado si es que ésta es una función compleja:

$$\Psi \Psi^* = |\Psi|^2 \quad (10.1)$$

El significado físico del cuadrado de la función se relaciona con la probabilidad de encontrar al sistema en el estado representado por la función de onda Ψ .

Por ejemplo, si tenemos una Ψ que es función de las coordenadas x, y, z que describen las coordenadas de una partícula en el espacio:

$$\Psi = \Psi(x,y,z) \quad (11.1)$$

entonces, la probabilidad, $P(x,y,z)$, de encontrar a dicha partícula en una región del espacio comprendida entre los siguientes límites:

$$(x, x+dx; y, y+dy; z, z+dz) \quad (12.1)$$

está dada por:

$$P(x,y,z) \propto \Psi \Psi^* = |\Psi|^2 \quad (13.1)$$

Si se cumple con la condición de normalización, ecuación (9.1), entonces la probabilidad de encontrar a nuestra partícula en todo el espacio es uno, puesto que dicha partícula existe y debe forzosamente estar en algún lugar.

Para establecer una relación precisa entre $|\Psi|^2$ y las medidas experimentales, podemos imaginar el siguiente experimento con un gran número de sistemas

idénticos, cada uno de ellos en el mismo estado descrito por la misma función de onda Ψ . Supongamos por simplicidad que nuestros sistemas solamente contienen una partícula. A continuación efectuamos una medida de la posición de la partícula en cada sistema.

Supongamos que tenemos n sistemas y por lo tanto efectuamos n medidas de la posición de la partícula. Si contamos todas las veces que encontramos a la partícula entre x y $x+dx$ y llamamos a esa cantidad dn_x entonces dn_x/n es la probabilidad de hallar la partícula entre x y $x + dx$ y por lo tanto, según la ecuación (13.1), $dn_x/n = |\Psi|^2 dx$ y una representación gráfica de $(1/n) dn_x/dx$ en función de x nos da la densidad de probabilidad de $|\Psi|^2$.

Podríamos preguntarnos el porqué se necesita hacer un experimento que involucre a muchos sistemas idénticos y no hacerlo con un solo sistema. La respuesta a esta pregunta está en el hecho, que ya hemos mencionado, que cuando realizamos alguna medida en un sistema lo hemos alterado. Por lo tanto no podemos usar el mismo sistema más que una vez.

1.4 Ψ y el tiempo

Ψ es, como dijimos antes, una función de x, y, z y t . En algunos casos es posible separar dicha función en dos partes, una que depende de la coordenadas y otra que solamente depende del tiempo. En esta situación podemos escribir:

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \exp\left[-\frac{iEt}{\hbar}\right] \quad (14.1)$$

La probabilidad de encontrar al sistema en el estado descrito por la función de onda dijimos que está dada por $|\Psi|^2$ por lo tanto podemos escribir que:

$$|\Psi|^2 = \Psi\Psi^* = \Psi(x, y, z) \exp\left[-\frac{iEt}{\hbar}\right] \Psi^*(x, y, z) \exp\left[\frac{iEt}{\hbar}\right] = \quad (15.1)$$

$$= \Psi(x, y, z) \Psi^*(x, y, z) = |\Psi|^2$$

Aclaremos que en este caso tuvimos que utilizar el complejo conjugado de la función pues ésta tiene una parte imaginaria. También recordamos que el complejo conjugado de un cierto número, e^{ix} , es e^{-ix} .

Cuando es posible escribir la función de onda tal como lo acabamos de hacer, se dice que dicha función de onda describe un **estado estacionario** lo que significa que las propiedades del sistema no cambian con el tiempo.

El físico austriaco E. Schrödinger fue quién, en 1926, desarrolló el concepto de función de onda y la ecuación que describe su cambio con el tiempo.

1.5 Ecuación de Schrödinger

En matemáticas un operador es un símbolo que representa una operación o serie de operaciones que deben realizarse sobre la variable que le sigue. Por ejemplo, si escribimos $1 + 2$ todos reconocemos el significado de la expresión y que lo que se

nos pide es adicionar la cantidad "1" a la cantidad "2". Esto nos lo indica el operador "+" o suma. Otros operadores son: multiplicación, división, logaritmo, radicación, potenciación, etc.

De acuerdo con uno de los postulados de la mecánica cuántica existe para cada propiedad medible de un sistema un operador asociado. Por ejemplo, para la energía, E, del sistema el operador asociado es conocido como hamiltoniano, H. También nos dice el mismo postulado que en determinadas condiciones, que no nos interesan por el momento, se cumple que:

$$H \Psi = E \Psi \quad (16.1)$$

esta ecuación, denominada ecuación de Schrödinger, nos dice que si aplicamos el operador de Hamilton a la función de onda el resultado será la misma función de onda multiplicada por una constante, E, que no es otra cosa que la energía del sistema.

A su vez, el operador de Hamilton o hamiltoniano del sistema puede escribirse como la suma de dos operadores lo que se representa mediante la ecuación siguiente:

$$H = \hat{T} + \hat{V} \quad (17.1)$$

donde el significado de cada uno de los operadores se indica en las ecuaciones siguientes:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad : \text{energía cinética} \quad (18.1)$$

$$\hat{V} = V \quad : \text{energía potencial} \quad (19.1)$$

donde ∇^2 es un operador que indica realizar las derivadas segundas de la función con respecto a cada una de las coordenadas x, y y z; \hbar es la constante de Planck h, dividida por 2π y m es la masa del sistema.

Cuando se escribe la ecuación (16.1) y se realizan todas las operaciones matemáticas indicadas por los respectivos operadores el resultado es que se obtiene una ecuación diferencial. Esta ecuación diferencial, que ya dijimos, se llama ecuación de Schrödinger contiene dos incógnitas Ψ y E que la satisfacen. El problema se reduce entonces a encontrar dichas incógnitas.

Para dejar bien aclarados los conceptos que acabamos de enunciar podemos desarrollar, a modo de ejemplo, un caso muy simple. Pero antes debemos hacer un alto y desarrollar algunas cuestiones referidas a un tipo de ecuación diferencial. La ecuación diferencial homogénea lineal de 2º orden con coeficientes constantes es:

$$y'' + p y' + q y = 0 \quad (20.1)$$

donde p y q son constantes, y' e y'' son las derivadas primera y segunda respecto de x.

La solución de esta ecuación es de la forma:

$$y = \exp(s x) \quad (21.1)$$

reemplazando esta solución en (20.1) resulta:

$$s^2 \exp(sx) + p s \exp(sx) + q \exp(sx) = 0 \quad (22.1)$$

de donde se obtiene por simplificación de los términos adecuados:

$$s^2 + p s + q = 0 \quad (23.1)$$

de esta expresión, que se denomina ecuación auxiliar, se obtienen dos soluciones s_1 y s_2 y la solución general de (20.1) es:

$$y = c_1 \exp(s_1 x) + c_2 \exp(s_2 x) \quad (24.1)$$

Ahora estamos en condiciones de resolver el problema al que hacíamos mención más arriba.

Imaginemos una partícula de masa m que está contenida en una "caja" que tiene una sola dimensión, x . Esta "caja" tiene en $x=0$ y $x=L$ dos "paredes" de altura infinita de manera que la partícula que está dentro de la caja no puede salir de ella. Decir que la altura de las paredes son infinitas es equivalente a decir que la energía potencial de la partícula debe ser infinita fuera de los límites de nuestra caja (zonas I y III). Para simplificar el problema diremos también que dentro de la caja (zona II) la partícula no tiene energía potencial. Todo esto se puede resumir en el siguiente dibujo de nuestro sistema que denominamos como el de una partícula en una caja unidimensional.

Entonces las condiciones a las que está sometida la partícula son:

$$V_I = V_{III} = \infty \text{ y } V_{II} = 0$$

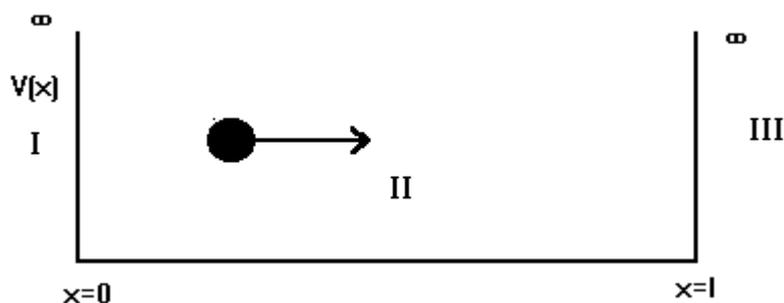


FIGURA 1-1: Partícula en una caja unidimensional

En las regiones I y III $\Psi = 0$ es la única solución posible dado que la partícula no puede estar en ninguna de ellas (el cuadrado de la función de onda nos da la probabilidad de encontrar la partícula en una dada región del espacio).

En cambio, en la zona II la ecuación de Schördinger es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + E\Psi = 0 \quad (25.1)$$

o

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (26.1)$$

Si comparamos esta última ecuación con la (20.1) vemos que ambas son iguales si establecemos las siguientes equivalencias:

$$p = 0 \quad \text{y} \quad q = 2mE/\hbar^2$$

por tanto es posible resolver la ecuación (26.1) simplemente copiando el método que utilizamos para resolver la (20.1) con la condición de respetar las equivalencias que acabamos de escribir. Por lo tanto y aplicando la ecuación auxiliar se encuentra:

$$s^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

$$\therefore \quad (27.1)$$

$$s = \pm \frac{(-2mE)^{1/2}}{\hbar}$$

como la energía total es igual a la suma de las energías cinética y potencial:

$$E = T + V \quad (28.1)$$

y ya que $V = 0$ y que E debe ser positiva, conviene escribir

$$s = \pm i \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} \quad (29.1)$$

Ahora podemos escribir la solución general:

$$\Psi = c_1 \exp[i(2mE)^{1/2} x / \hbar] + c_2 \exp[-i(2mE)^{1/2} x / \hbar] \quad (30.1)$$

donde $\exp[x]$ es igual que e^x . Si se sustituye $(2mE)^{1/2} x / \hbar = \theta$ resulta:

$$\Psi = c_1 \exp[i\theta] + c_2 \exp[-i\theta] \quad (31.1)$$

recordemos también que $\exp(i\theta) = \cos \theta + i \sin \theta$

La solución es:

$$\begin{aligned} \Psi &= c_1 \cos \theta + i c_1 \sin \theta + c_2 \cos \theta - i c_2 \sin \theta = \\ &= (c_1 + c_2) \cos \theta + (i c_1 - i c_2) \sin \theta = \\ &= A \cos \theta + B \sin \theta \end{aligned} \quad (32.1)$$

∴

$$\Psi = A \cos \left[\frac{(2mE)^{1/2} x}{\hbar} \right] + B \sin \left[\frac{(2mE)^{1/2} x}{\hbar} \right] \quad (33.1)$$

Vemos que tenemos dos incógnitas por determinar, A y B , para lo cual aplicamos las condiciones de contorno que son las condiciones propias de nuestro sistema y que convierten la solución general en una solución particular y aplicable a nuestro sistema solamente. Una de estas condiciones es:

$$\Psi_I(x=0) = \Psi_{II}(x=0) \quad (34.1)$$

para que la función sea continua se debe cumplir que:

$$0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ A \cos \left[\frac{(2mE)^{1/2} x}{\hbar} \right] + B \sin \left[\frac{(2mE)^{1/2} x}{\hbar} \right] \right\} \quad (35.1)$$

De donde se deduce que A debe ser igual a 0 pues el otro término se anula dado que el $\sin(x) \rightarrow 0$ y por lo tanto la función queda:

$$\Psi_{II} = B \sin \left[\frac{(2mE)^{1/2} x}{\hbar} \right] \quad (36.1)$$

Ahora bien, en $x = L$ también se debe cumplir que $\Psi_{II} = 0$ de donde nos encontramos con dos posibilidades para que esto ocurra, o bien $B = 0$ o el $\sin(x) = 0$. Si adoptamos la primera posibilidad, es decir $B = 0$ resulta en la solución trivial que no nos interesa, por lo que solamente nos queda considerar que el término que se anula es el $\sin(x)$.

La función seno se anula para valores del argumento $= 0, \pm \pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots, \pm n\pi$ lo que significa que:

$$(2mE)^{1/2} L / \hbar = \pm n\pi \quad (37.1)$$

el valor $n = 0$ debemos rechazarlo pues la función de onda se anula para dicho valor. Por lo tanto:

$$2mE/\hbar^2 L^2 = n^2 \pi^2 \quad (38.1)$$

de donde se obtiene:

$$E = n^2 (h^2/8mL^2) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (39.1)$$

y la función de onda resulta:

$$\Psi_{II} = B \text{ sen } (n \pi x / L) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (40.1)$$

Observemos que no consideramos el signo negativo para n pues $\text{sen}(-x) = -\text{sen}(x)$

Finalmente nos resta por hallar el valor de B para lo cual aplicamos la condición de normalización, ecuación (9.1):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx = 1 \quad (41.1)$$

Para realizar la integración podemos utilizar la propiedad de aditividad de la integración y subdividir la integral entre -: y +: en integrales entre límites parciales. De modo que nos queda:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx = \int_{-\infty}^0 \Psi_I^2 dx + \int_0^L \Psi_{II}^2 dx + \int_L^{\infty} \Psi_{III}^2 dx = 1 \quad (42.1)$$

Pero si recordamos que $\Psi_I = \Psi_{III} = 0$ pues la partícula no puede estar fuera de la caja resulta entonces que:

$$\int_0^L \Psi_{II}^2 dx = 1 \quad (43.1)$$

Reemplazando la función de onda y resolviendo la integral se obtiene el valor de la constante de normalización, B, que buscamos:

$$B = \sqrt{2/L} \quad (44.1)$$

la función de onda completa y la energía total quedan como sigue:

$$\Psi = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \text{ sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \quad n=1, 2, 3, \dots$$

$$y \quad (45.1)$$

$$E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

Tal vez la consecuencia más importante de la aplicación de los postulados de la mecánica cuántica a la resolución del problema de la partícula en la caja unidimensional es la que nos dice que no todos los estados son posibles para nuestra partícula dado que las funciones de onda permitidas son las que surgen de los valores de n permitidos, ver ecuación (45.1). Consecuentemente lo mismo ocurre para la energía. El número n recibe el nombre genérico de **número cuántico** con el que más adelante nos volveremos a encontrar cuando apliquemos los conceptos de la mecánica cuántica a otros sistemas.

Veamos algunos gráficos en los que representamos algunos de los resultados que acabamos de obtener.

En las Figuras 1-2a, 1-2b y 1-2c vemos como cambia la función de onda a medida que aumenta n; lo primero que notamos es que el número de nodos (puntos en los que la función se anula, es decir vale cero) aumenta a medida que n crece. Esto significa que a medida que n aumenta la probabilidad de encontrar a la partícula se hace igual en cualquier parte de la caja lo que coincide con el resultado clásico. Esta conclusión ejemplifica el principio de correspondencia de Bohr.

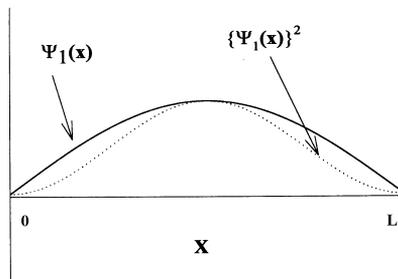


FIGURA 1-2a: Función de onda para la partícula en un caja con $n = 1$

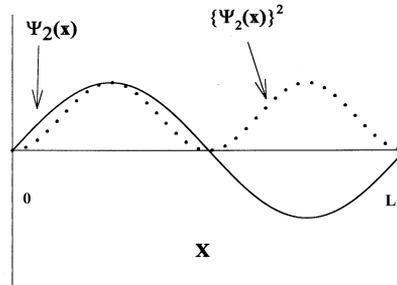


FIGURA 1-2b: Función de onda para la partícula en un caja con $n = 2$

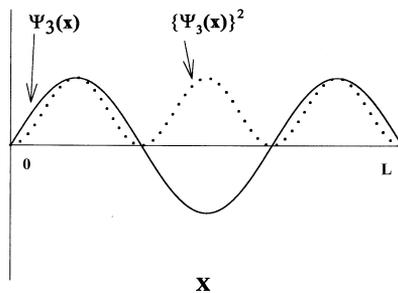


FIGURA 1-2c: Función de onda para la partícula en un caja con $n = 3$

1.6 El átomo de hidrógeno

Para resolver el problema del átomo de hidrógeno según el formalismo de la mecánica cuántica debemos comenzar por escribir el operador de Hamilton que corresponde al sistema formado por un núcleo cargado positivamente y un electrón, con carga negativa, a su alrededor. El paso siguiente consiste en escribir la ecuación de Schrödinger correspondiente y encontrar las soluciones tal como hicimos en el caso de la partícula en la caja unidimensional.

Para el átomo de hidrógeno es posible escribir las funciones de onda Ψ en la forma siguiente:

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) \Phi_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Como podemos observar, lo que hemos hecho es dividir la función de onda en dos partes, una que depende de la distancia del electrón al núcleo (r) y otra que depende de las coordenadas angulares (θ, ϕ) que definen la posición del electrón en el espacio. A la función R se la denomina parte radial de la función de onda y la función Φ , parte angular.

En este caso, la ecuación diferencial que tenemos que resolver es más complicada que la que teníamos en el caso de la partícula en la caja unidimensional, sin embargo, de la misma forma aparecen ciertos números que definen las funciones de onda y sus correspondientes valores de energía asociados. Los números n , l y m_l que aparecen en la funciones de onda son los números cuánticos y que, como vimos, surgen naturalmente al resolver la ecuación diferencial.

El átomo de hidrógeno presenta la peculiaridad de ser posible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger. En el caso de átomos con más electrones, esto ya no es posible y debe recurrirse a aproximaciones.

Cada función de onda, Ψ , recibe el nombre de **orbital** y está definida por tres números cuánticos:

n = número cuántico principal que define el número de nodos de Ψ ; el volumen del orbital y la energía asociada a dicho orbital o nivel de energía.

l = número cuántico azimutal que define la forma general de Ψ .

m_l = número cuántico magnético que define la orientación en una dirección dada.

Finalmente, se agrega un cuarto número cuántico que fuera introducido por Goudsmit y Uhlenbeck. Este número cuántico se denomina número cuántico de "spin" y su origen está relacionado con el hecho que el electrón es una partícula cargada que puede girar sobre sí mismo generando un campo magnético propio, es decir, se comporta como un imán. Este número cuántico se simboliza con la letra s o m_s y puede tener dos valores $+1/2$ y $-1/2$.

Al igual que para la partícula en una caja unidimensional, al resolver la ecuación de Schrödinger encontramos que los valores de los números cuánticos están restringidos. Los valores posibles están resumidos en los siguientes renglones:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, l-1, l-2, \dots, 1$$

$$m_s = \pm 1/2$$

En la tabla que sigue se muestran, a modo de ejemplo, los conjuntos de valores posibles para cada número cuántico en base al valor que toma el número cuántico principal entre 1 y 3. También se indica, en la última columna, el nombre o símbolo que se usa para indicar cada orbital.

n	l	m_l	m_s	nombre		
1	0	0	$\pm 1/2$	1s		
2	0	0	$\pm 1/2$	2s		
		1	-1	$\pm 1/2$	2p _x	
			0	$\pm 1/2$	2p _y	
3	1	1	$\pm 1/2$	2p _z		
		0	0	$\pm 1/2$	3s	
			-1	$\pm 1/2$	3p _x	
	0		$\pm 1/2$	3p _y		
	2	1	1	$\pm 1/2$	3p _z	
			-2	-2	$\pm 1/2$	3d _{xy}
				-1	$\pm 1/2$	3d _{xz}
		0	0	$\pm 1/2$	3d _{yz}	
			1	$\pm 1/2$	3d _z ²	
2			$\pm 1/2$	3d _{x²-y²}		

Como dijimos antes, la ecuación de Schördinger puede resolverse exactamente para el átomo de hidrógeno y, por extensión, para aquellos que poseen un solo electrón denominados *átomos hidrogenoides*.

Dijimos también que para el caso de átomos plurieléctricos se deben hacer aproximaciones y la más simple consiste en suponer que los orbitales que corresponden a un átomo plurieléctrico son los mismos que los del átomo de hidrógeno aunque deformados por las repulsiones entre los electrones.

Si deseamos ver las formas que tienen cada uno de los orbitales nos encontramos con un problema. Resulta evidente que, debido a la cantidad de variables de las que depende la función de onda, no es posible realizar un gráfico de la función completa (se requiere hacer un gráfico con más de tres dimensiones). Sin embargo, y tal como se explicó al comienzo, las soluciones para el átomo de hidrógeno se pueden factorizar en dos términos, uno dependiente de la distancia al núcleo y otro que contiene la parte angular de las funciones, con lo que es posible realizar gráficos separados de la parte radial por un lado y de la parte angular por otro.

Para la representación de la parte angular se fija, por convención, la distancia al núcleo de manera que el volumen de la función encierre el 90% de la probabilidad de encontrar al electrón. Veremos ahora las superficies que se obtienen en estas condiciones (Figuras 1-3 y 1-4).

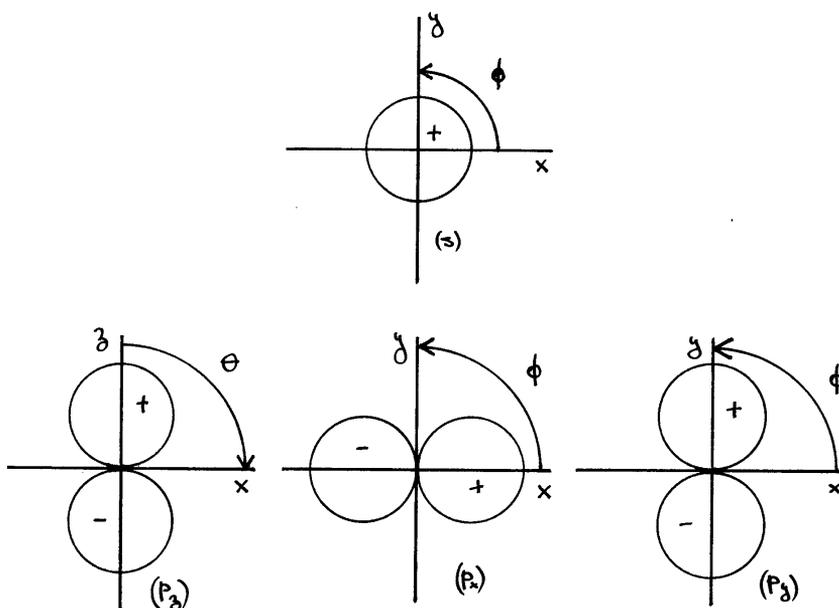


FIGURA 1-3: Representación de la parte angular de los orbitales hidrogenoides 1s y 2p

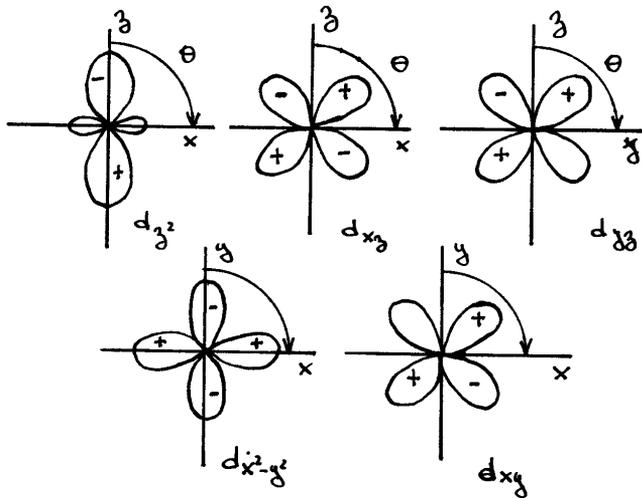


FIGURA 1-4: Representación de la parte angular de los orbitales hidrogenoides 3d

Las mismas funciones representadas en tres dimensiones se muestran en la Figura 1-5.

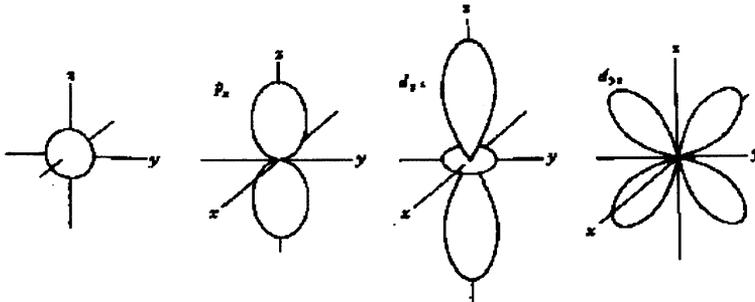


FIGURA 1-5: Representación tridimensional de la parte radial de las funciones s, p y d

Si ahora representamos las funciones radiales y sus respectivas curvas de probabilidad obtenemos las figuras siguientes:

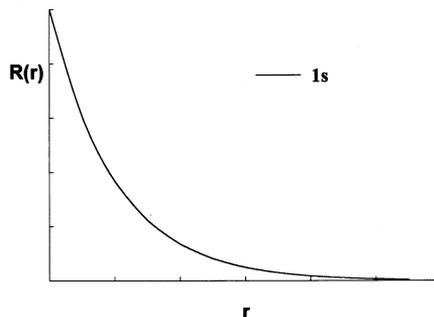


FIGURA 1-6a: Representación de la parte radial de la función 1s

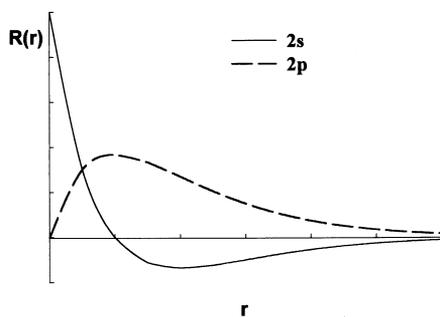


FIGURA 1-6b: Representación de la parte radial de las funciones 2s y 2p

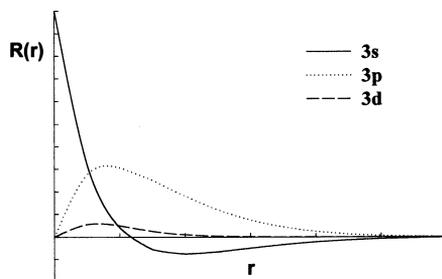


FIGURA 1-6c: Representación de la parte radial de las funciones 3s, 3p y 3d

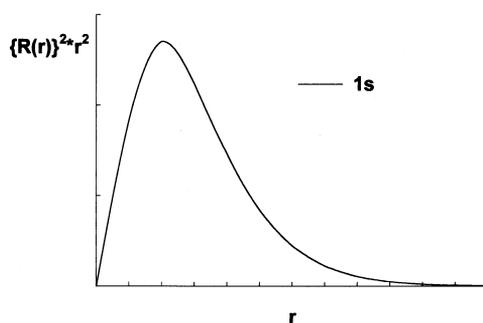


FIGURA 1-7a: Representación de la probabilidad radial para la función 1s

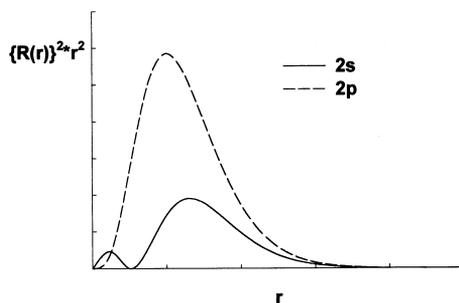


FIGURA 1-7b: Representación de la probabilidad radial para las funciones 2s y 2p

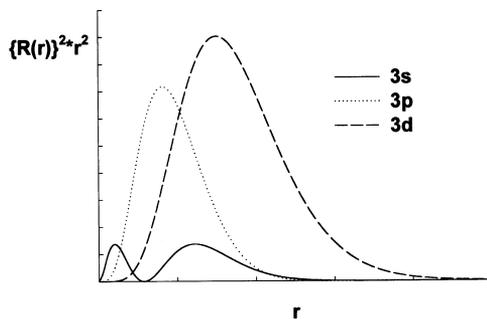


FIGURA 1-7c: Representación de la probabilidad radial para las funciones 3s, 3p y 3d

Al resolver la ecuación de Schördinger también obtenemos las energías asociadas a cada función de onda lo que se conoce como *niveles de energía*. Estos niveles de energía se representan en la Figura 1-8 para un número reducido de valores de n , el número cuántico principal.

1.7 Átomos plurielectrónicos

Si utilizamos los niveles de energía y las funciones de onda del átomo de hidrógeno para describir átomos plurielectrónicos tenemos que conocer la forma en que los distintos niveles se van ocupando con los electrones de un dado átomo.

Para ello seguimos tres reglas fundamentales:

1) **Principio de exclusión de Pauli:** dos electrones en un átomo no pueden tener sus cuatro números cuánticos iguales. La aplicación de esta regla conduce a que para cada nivel cuántico principal ($n = 1, 2$ y 3) existe un número máximo de electrones que los pueden ocupar ($2, 6$ y 18 respectivamente).

2) **Principio de Aufbau (construcción):** Los orbitales se llenan de menor a mayor energía en orden.

3) **Regla de Hund:** al llenar orbitales de igual energía los electrones permanecen desapareados (con el mismo valor de número cuántico de spin) siempre que sea posible.

Teniendo en cuenta estas reglas podemos escribir lo que se denomina configuración electrónica de los átomos. Esto es, asignar a cada nivel de energía el número de electrones que corresponde. A modo de ejemplo se muestran en la tabla siguiente las configuraciones electrónicas de los átomos con número atómico entre 1 (Hidrógeno) y 10 (Neón):

Elemento	Z	Configuración electrónica
H	1	(1s)
He	2	(1s) ²
Li	3	(1s) ² (2s)
Be	4	(1s) ² (2s) ²
B	5	(1s) ² (2s) ² (2p)
C	6	(1s) ² (2s) ² (2p) ²
N	7	(1s) ² (2s) ² (2p) ³
O	8	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁴
F	9	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁵
Ne	10	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶

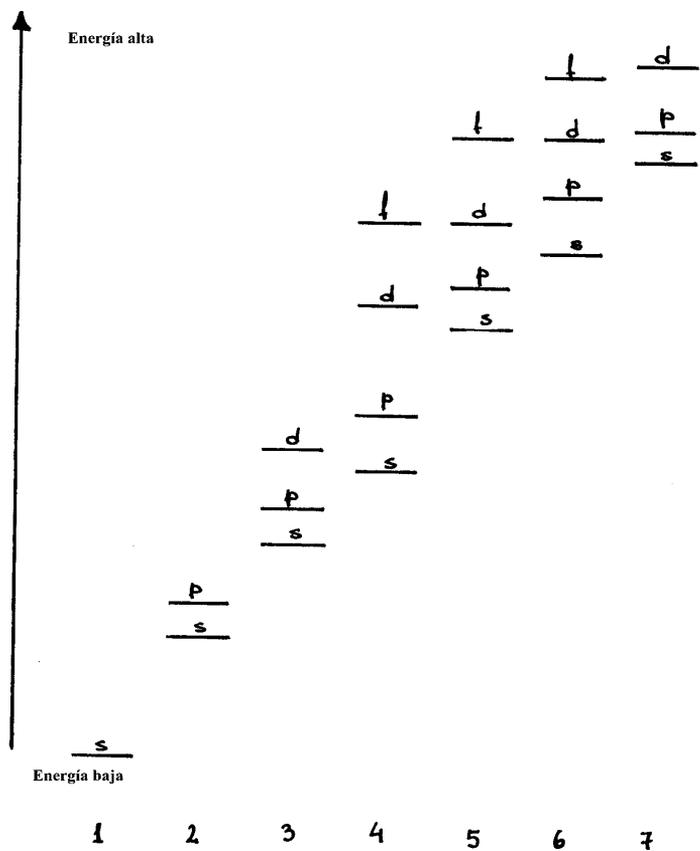


FIGURA 1-8: Esquema de los niveles de energía hasta $n = 7$ para orbitales hidrogenoides

Debemos notar en primer lugar que utilizamos los nombres de los orbitales que indicamos antes. En segundo término note que cada orbital tiene un número, como superíndice, que indica la cantidad de electrones que lo ocupan. Estos superíndices no deben ser confundidos con potencias de manera que, por ejemplo, la configuración del He se lee: "uno ese dos" lo que significa que en el orbital 1s hay dos electrones. Finalmente note que, si bien hicimos distinción entre los tres orbitales p (p_x , p_y y p_z) aquí no lo hacemos con el único objetivo de simplificar la notación. Lo mismo sucedería con los orbitales d y superiores.

Una forma de comprobar la validez de los valores de energía encontrados para cada nivel consiste en comparar dichos valores con las distintas energías de ionización de cada átomo. El acuerdo es muy bueno aunque se observan diferencias crecientes a medida que aumenta el número de electrones, hecho que no sorprende pues sabíamos que el esquema propuesto es aproximado.

Otra manera de comprobar que los niveles de energía encontrados se corresponden con los de los átomos consiste en estudiar los espectros de absorción y de emisión de los átomos.

MURAL DE LA CIENCIA

Los cálculos racionales individuales en los contextos sociales pueden servir para determinar nuestro futuro, ya sea como un progreso inexorable hacia una sociedad racional o como una némesis.

UN PROBLEMA IDIOMATICO Y LA TABLA PERIODICA

Las ideas de Dalton tuvieron gran influencia en los químicos durante mucho tiempo. En un intento por explicar porqué diferentes cantidades de varios gases se disuelven en un líquido por comparación de sus pesos relativos construyó una escala que asignaba el valor de 1 g al hidrógeno. Cuando Dalton publicó su teoría atómica también incluyó una tabla de pesos atómicos. Sin embargo, cuando dos elementos se combinan para formar un compuesto no es suficiente con determinar el porcentaje de cada elemento en el compuesto para poder determinar sus pesos atómicos. También es necesario saber cuántos átomos de cada elemento hay en el compuesto, es decir que es necesario conocer lo que hoy en día conocemos como valencia de los átomos. Desgraciadamente el problema no puede resolverse por esta vía pues se cae en un círculo vicioso sin salida.

Ante la falta de mejor evidencia, se supuso que las moléculas estaban formadas por un átomo de cada elemento. Esta hipótesis, que podríamos denominar monoatómica, creó una gran dificultad para comprender las reacciones químicas. La regla funciona bien en muchos casos pero también son muchos en los que resulta equivocada. Esto trajo como consecuencia que los primeros pesos atómicos que se conocieron fueron en realidad pesos equivalentes o números proporcionales, como se los denominó en su momento. Este problema oscureció la verdadera periodicidad de las propiedades de los elementos y retardó la aparición de la Tabla Periódica por más de 60 años.

El abogado y físico italiano, Amadeo Avogadro, resolvió el problema en 1811, utilizando los resultados obtenidos por el francés Joseph Louis Gay-Lussac referidos a los volúmenes de combinación. Avogadro pensó que volúmenes iguales de gases distintos en las mismas condiciones de presión y temperatura debían contener el mismo número de moléculas. Esta hipótesis había sido considerada y rechazada por Dalton aunque sin conocer los resultados de Gay-Lussac.

Desafortunadamente, y aquí es donde surge el problema idiomático y de nomenclatura, Avogadro, al igual que muchos científicos de la época utilizaban el término molécula o átomo en forma indistinta. En su escrito Avogadro empleó el término átomo por lo que se infería que en determinadas circunstancias podía haber una fracción de átomo presente. Quiénes leyeron su trabajo y lo interpretaron en este sentido rechazaron la hipótesis de Avogadro por resultar en un absurdo.

Este trabajo permaneció ignorado por más de medio siglo hasta que el químico italiano Stanislao Cannizzaro lo rescató y presentó sus conclusiones en la Primera

Conferencia Científica Internacional realizada en Karlsruhe, Alemania entre el 3 y el 5 de Septiembre de 1860.

Esta conferencia había sido convocada para poner fin al problema de la terminología creado con el uso de los términos átomo y molécula. También tenía el objetivo de unificar en una sola las dos listas de pesos atómicos que se encontraban en uso, una para los compuestos inorgánicos y otra para los orgánicos.

A pesar que no se llegó a ningún acuerdo en esta Conferencia, la exposición de Cannizzaro ejerció gran influencia en algunos de los asistentes entre quienes se encontraban los jóvenes químicos Dimitri Mendeleev y Lothar Meyer. Los aportes de Meyer fueron importantes y el que encontró la solución final fue Mendeleev cuando publicó su Tabla Periódica la que hoy en día aún utilizamos.

2. ENLACE QUÍMICO

2.1 Enlace químico y orbitales moleculares

Los átomos son probablemente las especies fundamentales para la Química, sin embargo, las moléculas también ocupan una posición central y por lo tanto deben ser estudiadas. En el capítulo anterior hemos visto como la mecánica cuántica nos ofrece un modelo que permite explicar exactamente la estructura del átomo de hidrógeno. También y con un mayor esfuerzo matemático podemos explicar la estructura del átomo de helio y con un buen grado de aproximación la de los demás átomos.

En este capítulo veremos cómo la mecánica cuántica también nos brinda un modelo capaz de responder muchas preguntas referidas a la estructura y propiedades de las moléculas. Por ejemplo: ¿Porqué se forman las moléculas? ¿Cómo es el enlace químico? ¿Porqué las moléculas tienen determinadas fórmulas? ¿Porqué las moléculas tienen características estereoquímicas particulares?

Por supuesto que la primera respuesta que podemos ensayar a la pregunta de porqué se forman las moléculas es que esto es así pues los átomos, formando parte de una molécula son más estables que estando separados. Esto, si bien es correcto, no nos dice en realidad mucho con respecto a los factores que causan que una molécula sea más estable que sus átomos separados.

Antes de continuar debemos aclararle al lector que debe tener siempre en mente que algunas cuestiones de las que hablaremos en este capítulo aún son objeto de estudio por parte de los científicos y que las explicaciones dadas son aún susceptibles de ser mejoradas y reemplazadas por nuevas.

Como primer paso analizaremos una de las moléculas más simples que existe: la molécula de H_2 . Esta molécula que es diatómica, pues está compuesta por dos átomos, es también calificada como homonuclear, pues los núcleos de los dos átomos que la componen son iguales. Para construir esta molécula comenzaremos por considerar a los átomos de H que la forman separados a una distancia infinita y poco a poco iremos acercándolos. En cada paso podemos calcular la energía del sistema y construir el gráfico, que se muestra en la Figura 2-1 y que nos muestra cómo cambia esta energía en función de la distancia de separación. Debemos notar que hemos fijado el cero de energía cuando ambos átomos están a distancia infinita y que a medida que se acercan la energía se hace cada vez más negativa, indicando atracción entre ambos átomos. Cuando la energía se hace positiva decimos que la misma es repulsiva y tiende a separar los átomos.

A medida que los átomos se van acercando debemos considerar las siguientes interacciones:

- Atracción entre el núcleo de un átomo y su electrón.
- Atracción entre el núcleo de un átomo y el electrón no propio.
- Repulsión entre los electrones.
- Repulsión entre los núcleos.

Tal como se ve en la Figura 2-1, a medida que los átomos se acercan, la energía disminuye y luego comienza a aumentar previo a pasar por un mínimo. Esto nos está indicando que en todo momento, la energía es producto del balance entre todas las atracciones y repulsiones mencionadas.

En el momento en que todas estas energías se compensan aparece o se genera el mínimo de la curva de la figura.

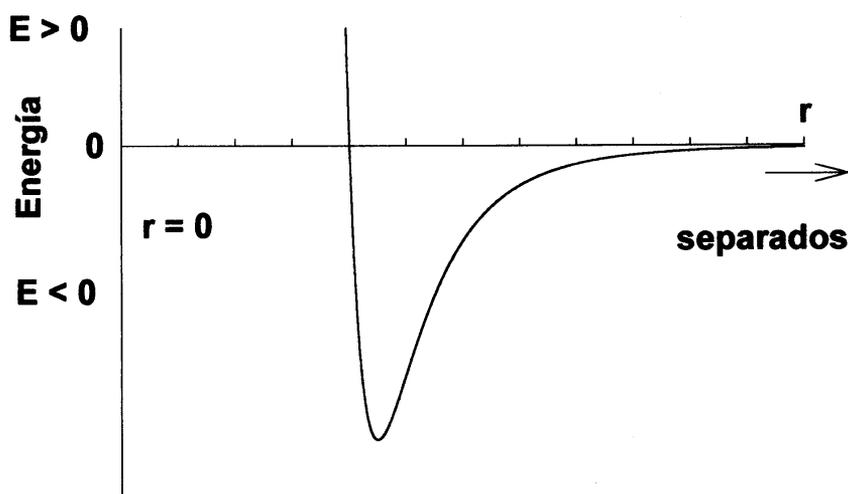


FIGURA 2-1: Diagrama de energía para la formación de una molécula a partir de sus átomos separados.

La primera conclusión que podemos extraer es que cada vez que se forma una molécula aparece el mínimo en la curva de energía pues debe haber una distancia de equilibrio a la cual se compensan las repulsiones prevaleciendo las atracciones. Por oposición a lo anterior podemos afirmar que si no hay un mínimo en esta curva no existe la molécula que intentamos formar.

Teniendo esto en mente podemos afirmar que el enlace químico no es otra cosa que la manifestación de estas interacciones. Dicho de otra forma, los núcleos de los átomos que forman la molécula y todos sus electrones generan una serie de atracciones y repulsiones que traen como consecuencia que en una dada configuración (distribución en el espacio de los átomos) la energía del sistema pasa por un mínimo y los átomos se mantienen en dichas posiciones.

Ahora veremos cómo explica este hecho la mecánica cuántica.

2.2 Teoría del orbital molecular

De acuerdo a lo que dijimos recién, en el enlace químico participan, en principio, todos los electrones que posee cada átomo que forma la molécula. Por lo tanto cualquier teoría debería tenerlos en cuenta para explicar el enlace químico.

Hemos visto que la mecánica cuántica asigna a los electrones de un átomo a orbitales atómicos y mediante sus respectivas funciones de onda describe todas las propiedades de interés. Cuando consideramos una molécula, la mecánica cuántica asigna a los electrones de la molécula a funciones de onda que pertenecen a la molécula y que tienen niveles de energía asociados de la misma manera en que se explicaba la estructura electrónica de los átomos.

Obviamente el primer paso sería resolver la ecuación de Schrödinger pero ahora para una molécula que posee varios átomos. El problema, tal como se imaginó el lector, es extremadamente complejo y no es resoluble, al menos con las herramientas matemáticas de las que disponemos en estos momentos.

Según la teoría de los Orbitales Moleculares (OM) los electrones de una molécula se hallan en orbitales asociados a varios núcleos. La forma más simple

que imaginamos para construir estos OM es la simple combinación lineal (suma y/o resta) de los orbitales atómicos. El lector debe recordar que los orbitales son funciones matemáticas y por lo tanto es posible sumarlas, restarlas, multiplicarlas, etc.

Entonces la primera aproximación que intentaremos será la de formar orbitales moleculares por simple suma y resta de orbitales atómicos. Este método se conoce como OM - CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos para formar Orbitales Moleculares).

En la Figura 2-2 se muestran, a modo de ejemplo, el resultado de combinar (suma) de dos orbitales atómicos 1s para formar un OM.



FIGURA 2-2: Esquema del solapamiento de dos orbitales 1s para formar el orbital molecular enlazante.

Lo primero que notamos en la Figura 2-2 es que la probabilidad de encontrar al electrón, que se encuentra en este OM, es mayor para zona de solapamiento (superposición) de los orbitales atómicos y que esta zona se halla entre los núcleos de los átomos que forman la molécula. En consecuencia, el electrón interactúa con ambos núcleos haciendo que esté en un estado más estable que cuando estaba en un orbital atómico.

Al comienzo de esta sección dijimos que en principio deberíamos tener en cuenta todos los electrones de cada átomo para formar la molécula. Esto obviamente representa una tarea formidable en particular a medida que los átomos que forman la molécula tienen más electrones. Sin embargo es posible demostrar que no todos los electrones contribuyen al enlace químico con igual peso. De hecho, los electrones que están en los niveles más bajos de cada átomo participan tan poco en el enlace que podemos despreciar su contribución y por lo tanto ignorarlos. En términos más rigurosos diremos que estos electrones permanecen en orbitales atómicos asociados a cada átomo que forma la molécula.

Es posible demostrar que para que dos orbitales atómicos se combinen en forma satisfactoria deben tener energías asociadas más o menos próximas. Aquellos orbitales atómicos que poseen la estabilidad (energía) adecuada para ser empleados en la formación de un enlace se denominan *orbitales de valencia* (OV). Para cualquier átomo diremos que los OV son aquellos que se van llenando desde el gas noble anterior y los que están vacíos hasta el gas noble que sigue. Por ejemplo para el átomo de hidrógeno este orbital es el 1s; los orbitales 2s y 2p tienen energías muy elevadas para que puedan formar enlaces fuertes.

Es fundamental recordar siempre que, si se combinan dos orbitales atómicos se obtienen dos orbitales moleculares o en general "n" OA producirán por combinación "n" OM.

Ahora podemos ver cómo se implementa el método OM-CLOA tomando como ejemplo la molécula más simple que podemos imaginar. Esta molécula, cuya existencia está comprobada, es aquella que está formada por dos núcleos de átomos de hidrógeno y un solo electrón. Esta molécula es H_2^+ y se denomina molécula ión hidrógeno.

Para construir el enlace entre los dos átomos podemos combinar los orbitales $1s$ de cada uno y esto lo podemos hacer en dos formas, la primera como la suma de ambos orbitales y la segunda como la resta de las dos. En forma de ecuación matemática dichas combinaciones son:

$$1s_a + 1s_b = \Psi_0$$

$$1s_a - 1s_b = \Psi_1$$

Recordemos que ambos orbitales, $1s$, son funciones matemáticas y por lo tanto podemos sumarlas y restarlas para obtener nuevas funciones. Si elevamos al cuadrado las funciones obtenidas tendremos las distribuciones de probabilidad de cada una de ellas. El resultado se muestra en la Figura 2-3.

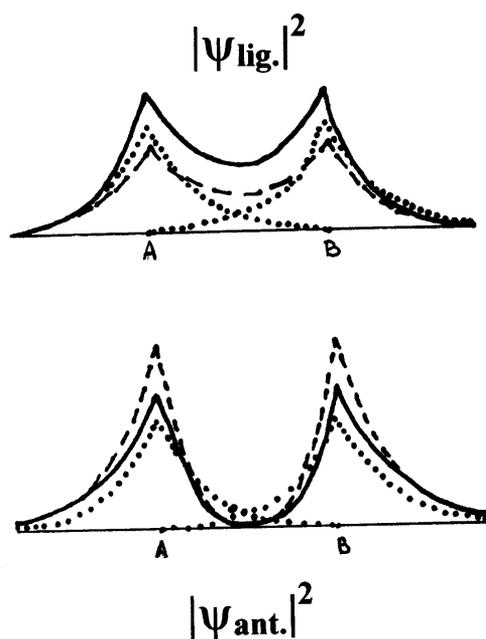


FIGURA 2-3: Representación de las densidades de probabilidad para orbitales enlazantes y antienlazantes ($\Psi_0 = \Psi_{lig}$ y $\Psi_1 = \Psi_{ant}$).

En la parte superior de la Figura 2-3 se ha representado la densidad de probabilidad correspondiente al orbital obtenido de la suma y en la parte inferior la densidad obtenida para el orbital molecular que es la resta de los orbitales atómicos. En cada caso las curvas de puntos representan a las densidades de probabilidad de los orbitales atómicos empleados en las combinaciones, las llenas corresponden a la solución exacta y las líneas cortadas a la solución obtenida por combinación lineal de los orbitales atómicos (método OM-CLOA).

Como se observa en la figura, Ψ_0 presenta un aumento de la densidad de probabilidad entre los núcleos de los átomos que forman la molécula, mientras que Ψ_1 muestra una clara disminución de la misma. Tal y como dijimos antes, el enlace químico es debido a las interacciones múltiples entre electrones y núcleos de los átomos por lo que una combinación de orbitales atómicos que produzca un

aumento de la densidad de probabilidad entre los núcleos favorece o contribuye positivamente al enlace entre los átomos. En la figura vemos claramente cómo el orbital Ψ_0 contribuye a la formación del enlace mientras que Ψ_1 no. Por este motivo el orbital Ψ_0 se dice *ligante* o *enlazante* y el Ψ_1 *antiligante* o *antienlazante*.

Otra característica de los orbitales moleculares es su simetría, o falta de ella, frente a la rotación alrededor de determinados ejes, en particular el eje que pasa por los núcleos de los átomos que forman la molécula y que se denomina *eje internuclear*.

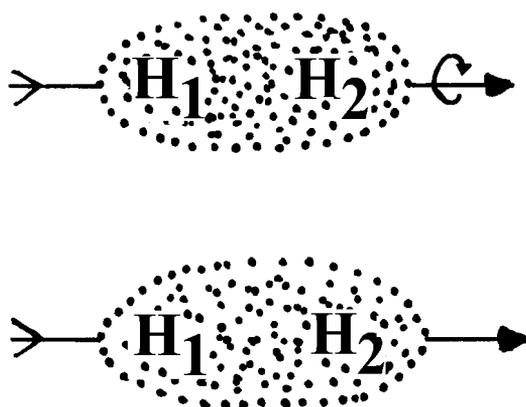


FIGURA 2-4: Al rotar el orbital alrededor del eje de simetría no sufre alteración alguna por lo que se dice que el orbital es simétrico frente a la rotación y se lo clasifica como orbital tipo σ

Como vemos, el orbital molecular que representamos, Ψ_0 , no cambia por rotación alrededor del eje internuclear. Se dice que este orbital presenta simetría de rotación o que posee simetría cilíndrica; a este tipo de orbitales moleculares se lo denomina σ .

Cualquier orbital molecular que no tenga un *plano nodal* (plano en el cual la densidad de probabilidad es nula) conteniendo el eje internuclear es un orbital del tipo σ .

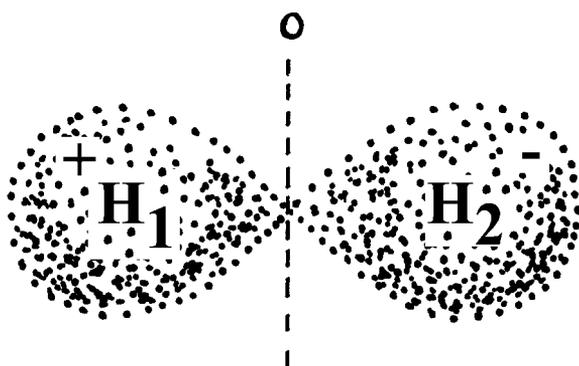


FIGURA 2-5: Orbital de tipo σ pero que presenta un plano nodal "O" entre los núcleos lo que lo hace un orbital antiligante y se indica como σ^* .

Este otro orbital molecular, Ψ_1 , es también de simetría σ pero como es antiligante se lo distingue del anterior designándolo como σ^* .

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger vimos en el capítulo anterior que además de la función de onda se obtiene el valor de la energía que le corresponde. Haciendo el cálculo correspondiente se puede demostrar que $\sigma(1s)$ es más estable que los orbitales atómicos $1s$ separados, que le dieron origen, y el $\sigma^*(1s)$ es más inestable que dichos orbitales atómicos. Esto se resume en el gráfico de la Figura 2-6.

Debemos notar que el orbital $\sigma^*(1s)$ se desestabiliza, su energía aumenta, la misma cantidad en que el orbital $\sigma(1s)$ disminuye su energía respecto a los orbitales atómicos, $1s$, que les dieron origen.

Ahora estamos en condiciones de construir las configuraciones electrónicas de las moléculas diatómicas homonucleares. De acuerdo con las reglas que vimos para el llenado de los niveles de energía de los átomos es posible ir construyendo distintas moléculas simplemente colocando el número adecuado de electrones en cada nivel. De esta manera resultan las configuraciones electrónicas que buscamos. En la tabla siguiente se muestran algunos ejemplos.

Para poder interpretar mejor los datos de la tabla anterior es conveniente definir el **orden de enlace** (OE). Esta cantidad nos dará una idea de la existencia o no de moléculas como así también de su estabilidad y lo definiremos de la siguiente forma:

$$OE = (\text{número de electrones en OM ligantes} - \text{número de electrones en OM antiligantes})/2$$

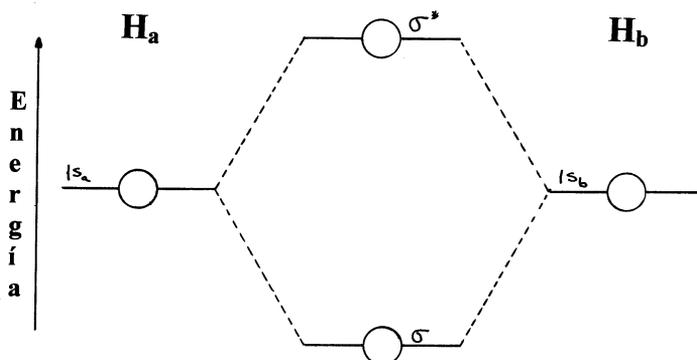


FIGURA 2-6: Diagrama de energía correspondiente a la combinación de orbitales $1s$ para formar las combinaciones ligantes y antiligantes.

Molécula	configuración electrónica	OE	¿existe?
H_2^+	$\sigma(1s)$	1/2	sí
H_2	$\sigma(1s)^2$	1	sí
H_2^-	$\sigma(1s)^2 \sigma^*(1s)$	1/2	sí
$H_2^{=}$	$\sigma(1s)^2 \sigma^*(1s)^2$	0	no
He_2	$\sigma(1s)^2 \sigma^*(1s)^2$	0	no

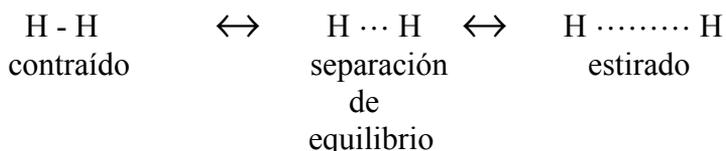
Ahora podemos analizar la tabla anterior y vemos que a medida que llenamos los distintos niveles de energía el orden de enlace crece desde 1/2 a 1 al pasar de la molécula ión - hidrógeno a la molécula de hidrógeno. Si bien ambas existen esta última es más estable, tal como era de esperar, que la molécula ión pues su enlace es de mayor orden. Cuando formamos el ión negativo de hidrógeno observamos que el orden de enlace disminuye pues el electrón extra va al orbital antiligante pero aún podemos predecir que esta molécula tendrá existencia real pues el orden de enlace es mayor que cero.

Según este mismo criterio, las moléculas que siguen en la tabla no existen pues tienen la misma cantidad de electrones en orbitales ligantes que contribuyen al enlace, como electrones en orbitales antiligantes que contribuyen negativamente al enlace. El orden de enlace, en consecuencia vale cero y predecimos que estas moléculas no existen.

Estas predicciones están en todo de acuerdo con los hechos experimentales que demuestran la existencia de las tres primeras especies, y que hasta el momento no haya sido posible, por más que se ha intentado, obtener las dos últimas.

Otra característica importante del enlace químico es la denominada **longitud de enlace** que es la distancia que separa los núcleos de los dos átomos unidos formando la molécula.

Debido a que los átomos que forman la molécula no están estáticos en una determinada posición sino que por el contrario, vibran alrededor de la posición de equilibrio que nos mostraba la Figura 2-1, que vimos al comienzo del capítulo; la longitud de enlace no es constante y lo que podemos llamar longitud de enlace es en realidad un promedio. En el siguiente esquema se muestran las posiciones extremas que toman los átomos y la situación que corresponde a la distancia de equilibrio.



Podemos decir que a menor longitud de enlace hay una mayor interacción y por lo tanto el enlace será más fuerte o dicho de otra manera se requerirá una mayor cantidad de energía para separar los átomos, denominada **energía de enlace**, y romper la molécula (proceso que denominamos **disociación**).

Otra consecuencia general es que a mayor número de enlaces corresponde una mayor energía de enlace y a un mayor orden de enlace le corresponde una mayor energía de enlace.

El comportamiento de una molécula frente a un campo magnético depende de si dicha molécula tiene electrones desapareados o no. En caso de tener uno o más electrones desapareados la molécula será atraída por un campo magnético y se dice que es **paramagnética**; mientras que si todos los electrones están apareados, la molécula será repelida por el campo magnético y se dice que es **diamagnética**. Este comportamiento es consecuencia directa de la naturaleza del electrón que al ser una partícula cargada genera su propio campo magnético al moverse, de manera que un electrón desapareado genera un campo magnético permanente.

2.3 Moléculas del segundo período

Al estudiar las moléculas que forman los elementos del segundo período nos encontramos con que tenemos que tener en cuenta la participación de los orbitales 2p en la formación del enlace químico. Por esto debemos analizar cómo es el solapamiento (superposición) de los orbitales 2s y 2p. Para ello necesitamos primero, definir el sistema de coordenadas que utilizamos y cuyo esquema se muestra en la Figura 2-7.

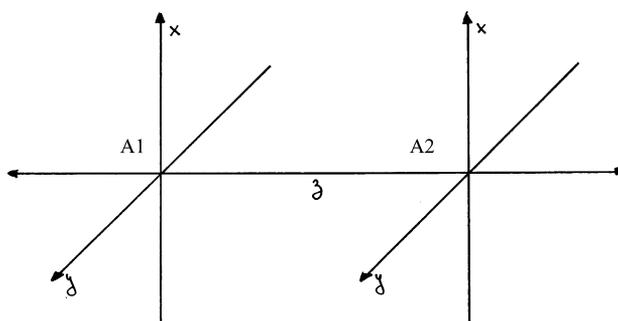


FIGURA 2-7: Sistema de coordenadas utilizado para describir una molécula diatómica.

El lector notará que al eje internuclear lo hemos designado como al eje z, notación que mantendremos de aquí en adelante.

Para formar el enlace debemos primero hacer una lista de los orbitales que participan lo que nos da como resultado que deberemos tener en cuenta a los orbitales 1s, 2s y 2p de cada átomo.

Los orbitales 1s se combinan como antes: $\sigma(1s)$ y $\sigma^*(1s)$ aunque los electrones que los ocupan ya no sean electrones de valencia según la definición que dimos al principio. Los electrones de valencia estarán en orbitales atómicos 2s y 2p. Los 2s producen $\sigma(2s)$ y $\sigma^*(2s)$ de iguales características que los $\sigma(1s)$. Mientras que los 2p producen distintos tipos de solapamiento tal como se observa en los gráficos siguientes.

En la Figura 2-8 se muestra el solapamiento de los orbitales $2p_z$ para generar un orbital molecular ligante.



FIGURA 2-8: Esquema que muestra el solapamiento de dos orbitales $2p_z$ para formar su combinación ligante. Los núcleos de los átomos están indicados como A1 y A2.

Debe notarse que el signo de los lóbulos que se enfrentan coinciden por lo que estamos considerando la combinación suma de ambos orbitales si los signos son diferentes estaríamos considerando la combinación resta.

En la Figura 2-9 se muestra el solapamiento de los orbitales $2p_x$ también para el caso de la suma de ambos orbitales.

El orbital molecular que resulta de la suma de los orbitales $2p_x$, de la Figura 2-9, es el que se muestra en la Figura 2-10.

Vemos que el orbital molecular resultante presenta un plano nodal que contiene al eje internuclear por lo que este orbital tiene una simetría diferente a los que habíamos visto antes y llamamos σ . Para distinguirlos de los orbitales σ los denominamos orbitales moleculares π . Los orbitales π pueden ser ligantes o antiligantes. En el caso que presentamos recién el orbital molecular es ligante pues la densidad de probabilidad que se obtiene de elevar al cuadrado la función resultante dará un refuerzo de la densidad electrónica en la región entre los núcleos.

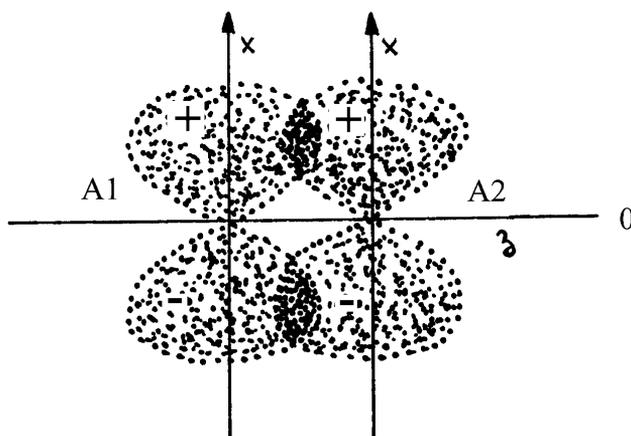


FIGURA 2-9: Otra forma de solapamiento de los orbitales $2p_x$ para producir la combinación ligante.

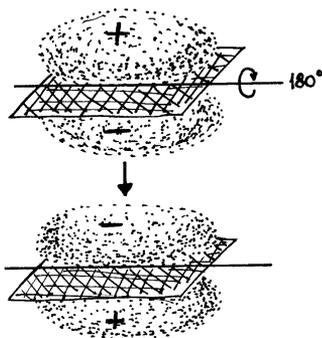


FIGURA 2-10: Orbital molecular ligante obtenido por combinación de orbitales $2p_x$.

En la Figura 2-11 se muestran las superficies límites que corresponden a los orbitales moleculares σ y π , ligantes y antiligantes, formados a partir del solapamiento de orbitales s y p.

El lector puede notar que las combinaciones que se representan a la derecha son las antiligantes pues todas presentan un plano nodal entre los núcleos de los átomos que forman la molécula. En cambio, las combinaciones representadas a la izquierda son las ligantes pues todas refuerzan la densidad electrónica entre los núcleos.

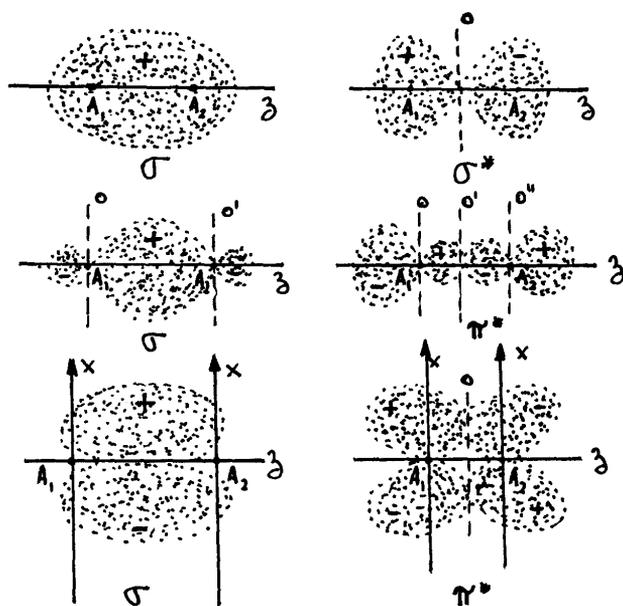


FIGURA 2-11: Orbitales moleculares obtenidos por solapamiento de orbitales s y p.

Para completar nuestro análisis nos falta determinar los niveles de energía que corresponden a cada una de las combinaciones posibles. Como ya hemos dicho en varias oportunidades, al resolver la ecuación de Schrödinger obtenemos el valor de la energía que le corresponde a cada orbital. Si realizamos el cálculo correspondiente podremos construir el diagrama de energía de los orbitales moleculares que mostramos en la Figura 2-12. Debemos remarcar que este diagrama es válido si la molécula es **diatómica homonuclear**.

El diagrama de la parte inferior (b) corresponde a las moléculas hasta el nitrógeno, el de la parte superior (a) es para las restantes, desde el oxígeno inclusive. El lector podrá notar que la diferencia entre ambos radica en la inversión en el orden de los orbitales σ_{pz} y π_p que se debe al efecto denominado interacción σ - σ y su análisis está fuera de las necesidades de un curso básico de química. De todos modos debemos señalar que hay pruebas experimentales que ratifican los diagramas de energía que presentamos y que por ejemplo, en el caso de la molécula de nitrógeno hay suficiente evidencia originada en un detallado estudio de los espectros electrónicos de esta molécula que indican que el orbital π_p está por debajo del σ_{pz} . Este tipo de "anomalía" se debe fundamentalmente al hecho que nuestro modelo es aproximado, tal como se señaló al comienzo del capítulo.

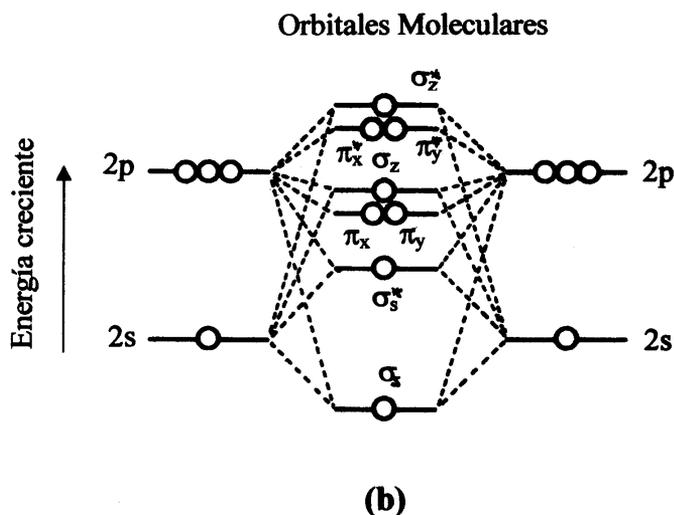
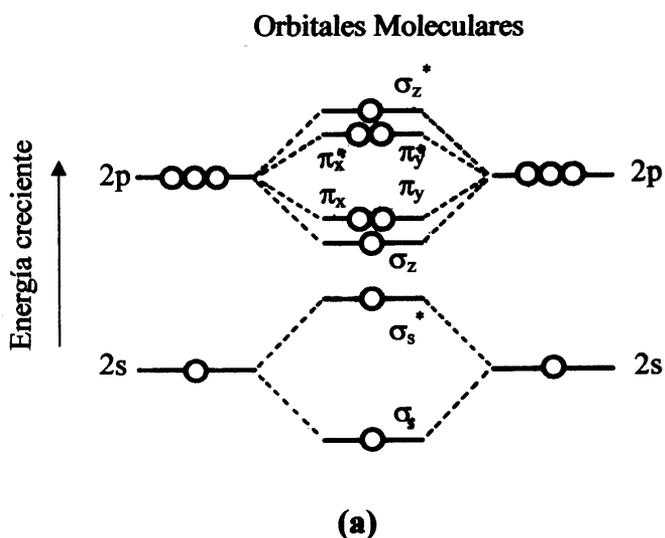


FIGURA 2-12: Diagrama de niveles de energía para una molécula diatómica homonuclear: (a) para el O_2 y restantes y (b) para moléculas hasta la de N_2 inclusive.

Al igual que antes, es posible determinar las estructuras electrónicas de las moléculas simplemente llenando los distintos niveles con el número adecuado de electrones de acuerdo con las reglas que ya hemos visto.

En la tabla siguiente se resumen dichas configuraciones como así también otros datos. Debemos notar que la molécula de O_2 es paramagnética pues tiene electrones desapareados. Sobre la base de los argumentos que utilizamos al estudiar la molécula de hidrógeno se puede analizar la formación de distintos iones moleculares del oxígeno. Los posibles iones moleculares que se pueden obtener son los siguientes: O_2^+ ($l = 0.11227$ nm; orden de enlace = 2.5); O_2^- ($l = 0.1126$ nm; orden de enlace = 1.5); O_2^{2-} ($l = 0.149$ nm; orden de enlace = 1) cuya existencia ha sido comprobada experimentalmente apoyando el modelo que hemos desarrollado.

A ₂	Configuración	O E	Distancia de enlace [nm]	Energía de enlace [kJ/mol]
Li ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2$	1	0.267	104.5
Be ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2$	0	--	--
B ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\pi(2p)^2$	1	0.159	288.4
C ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\pi(2p)^4$	2	0.131	627.0
N ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\pi(2p)^4\sigma(2p_z)^2$	3	0.110	940.5
O ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\sigma(2p_z)^2\pi(2p)^4$ $\pi^*(2p)^2$	2	0.121	493.2
F ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\sigma(2p_z)^2\pi(2p)^4$ $\pi^*(2p)^4$	1	0.142	150.5
Ne ₂	$\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\sigma(2p_z)^2\pi(2p)^4$ $\pi^*(2p)^4\sigma^*(2p_z)^2$	0	--	--

Analizando el orden de enlace que le corresponde a cada molécula de la tabla anterior vemos que las moléculas de Be₂ y Ne₂ no existen pues presentan un orden de enlace cero.

Si comparamos los ordenes de enlace de las restantes moléculas, que sí existen, vemos que se cumple lo que decíamos más arriba y que a un mayor orden de enlace le corresponde una mayor energía de enlace. La molécula de nitrógeno es la que mayor estabilidad presenta pues tiene orden de enlace 3 lo que significa que ambos átomos están unidos por tres enlaces lo que está también de acuerdo con la conocida estabilidad o inercia química del nitrógeno.

Debe notarse también que la relación entre el orden de enlace y la energía de enlace no es lineal, es decir que una molécula con orden de enlace 1 no tiene una energía de enlace igual a la mitad de otra que tiene orden de enlace 2; ni siquiera moléculas con el mismo orden de enlace tienen la misma energía de enlace. Esto se debe a que hay otros factores que influyen en el valor de la energía de enlace y que se verán más adelante.

2.4 Moléculas diatómicas heteronucleares

El procedimiento que debemos seguir para formar los orbitales moleculares cuando los átomos que forman la molécula son diferentes es básicamente el mismo que hemos aplicado en el caso de moléculas diatómicas homonucleares. Sin embargo debemos realizar algunos pasos adicionales que, de manera esquemática son los siguientes:

- 1.- Seleccionar los orbitales atómicos de valencia de ambos átomos
- 2.- Clasificar los orbitales atómicos según su simetría (σ o π).

El primer paso lo realizamos para simplificar nuestra labor de manera de no tener en cuenta electrones que se encuentran en niveles atómicos muy bajos y que contribuyen poco al enlace. En cuanto al segundo paso debemos decir que también nos simplifica la tarea pues es posible demostrar que para que dos orbitales produzcan un solapamiento efectivo deben tener además de energías comparables, la misma simetría. Esto significa que un orbital que presenta simetría frente a la rotación alrededor del eje z (orbital de simetría σ) no se combinará con un orbital que tiene simetría π . Esto que enunciamos como regla o principio no es difícil de demostrar, sin embargo, tal demostración está fuera de los alcances de esta obra.

Como ejemplo tomaremos a la molécula de hidruro de litio (LiH) que es un caso relativamente simple. En primera instancia determinamos los orbitales atómicos

de valencia del Li que resultan ser: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Para el hidrógeno el orbital de valencia es el $1s$. El paso siguiente consiste en clasificar a cada orbital según su simetría (σ o π). Aquí el lector debe recordar las formas que tienen cada uno de los orbitales y analizar qué ocurre cuando se los hace rotar alrededor del eje z . El resultado de este análisis muestra que los orbitales atómicos $1s$, $2s$, y $2p_z$ tienen simetría σ y los orbitales atómicos $2p_x$, $2p_y$ son de simetría π .

En este caso, que como dijimos al comienzo es bastante simple, podemos construir combinaciones entre los orbitales $2s$ y $2p_z$ del Li con el $1s$ del hidrógeno ya que los otros orbitales $2p$ tienen una simetría que no se corresponde con el único orbital de valencia del hidrógeno.

En consecuencia, la primera combinación que construimos es:

$$1s_H + 2s_{Li}$$

como el orbital $1s_H$ es mucho más estable (de menor energía) que el $2s_{Li}$ el electrón situado en este orbital molecular de simetría σ estará más próximo al hidrógeno.

Vimos que también al clasificar los orbitales según su simetría vimos que también puede participar el $2p_z$ del Li por lo que no podemos descartar la combinación siguiente, que tiene en cuenta la formación de un orbital molecular con contribuciones de los orbitales $2s$ y $2p_z$ del Li y el $1s$ del hidrógeno. Dicho orbital molecular tendrá la forma siguiente:

$$\Psi(\sigma) = c_1 2s + c_2 2p_z + c_3 1s$$

donde $c_3 > c_2 > c_1$ son coeficientes que deben ser determinados, aunque para nuestros propósitos basta conocer qué coeficientes son los mayores.

De la misma manera debemos construir las combinaciones antiligantes correspondientes que resultan ser:

$$\Psi(\sigma_s^*) = c_4 2s - c_5 1s \quad c_4 > c_5$$

$$\Psi(\sigma_z^*) = c_6 2p_z - c_7 1s \quad c_6 > c_7$$

Una vez realizados todos los cálculos de los coeficientes estamos en condiciones de realizar las representaciones gráficas de los orbitales moleculares que hemos construido y que se muestran en la Figura 2-13.

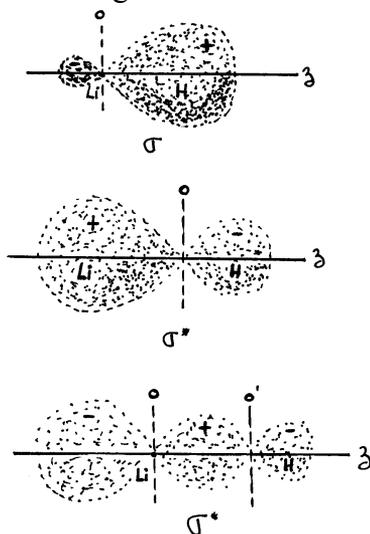


FIGURA 2-13: Algunos orbitales correspondientes a la molécula de LiH.

En las figuras indicamos la posición de los núcleos de Li e H para que sea más evidente el tipo de orbital que hemos obtenido (ligante o antiligante). Puesto que ambos orbitales $2s$ y $2p_z$ del Li se utilizan en la formación de orbitales de simetría σ habrá dos orbitales antiligantes, uno con el $2s$ y otro con el $2p_z$. Tal como se aprecia en la Figura 2-13 estos orbitales están localizados sobre el átomo de Li.

Con respecto a los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ del Li diremos que ambos quedan sin combinar y pueden ser considerados como orbitales moleculares de simetría π . Sus respectivos niveles de energía permanecen inalterados con respecto al nivel que tenían en el átomo de Li aislado.

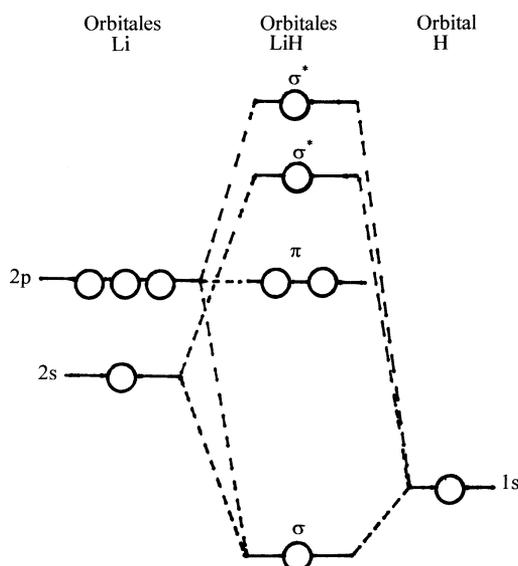


FIGURA 2-14: Diagrama de niveles de energía para la molécula diatómica heteronuclear: LiH.

Los niveles de energía correspondientes a los distintos orbitales atómicos y moleculares se muestran en la Figura 2-14. En ella colocamos a la izquierda a los orbitales del Li y a la derecha a los del H; en el centro se muestran los orbitales moleculares resultantes de las combinaciones que describimos antes. Con respecto a las posiciones relativas de los distintos orbitales podemos decir que el $1s$ del hidrógeno está por debajo del $2s$ del Li pues el primero es mucho más estable. El orbital σ^b (ligante) se ubica por debajo del nivel del $1s$ del H y como se indica en la figura está principalmente constituido por el orbital $1s$ del H con menores contribuciones de los $2s$ y $2p_z$ del Li. La correspondiente combinación antiligante (σ_s^*) se ubica por encima del orbital $2s$ del Li y presenta una mayor contribución del orbital $2s$ del Li. Finalmente, el orbital σ_z^* es menos estable que el $2p_z$ y presenta un gran carácter $2p_z$.

Un hecho que podemos deducir de la forma de los orbitales moleculares del LiH es que la distribución de cargas en la molécula no es simétrica sino que se ha producido una separación de las mismas. Esta separación de cargas en una molécula produce lo que denominamos **momento dipolar eléctrico**. Este momento dipolar se define como el producto de la carga por la distancia de separación; en términos matemáticos es:

$$\text{momento dipolar} = \mu = q R$$

donde q representa las cargas y R la distancia que las separa. Si se toma R en cm y q en ues (unidades electrostáticas de carga) las unidades del momento dipolar son ues.cm. Por comodidad y en vista de que el momento dipolar siempre es del orden de 10^{-18} ues.cm se ha definido la unidad de momento dipolar (Debye) como: $1 \text{ D} = 10^{-18}$ ues.cm.

En la tabla siguiente mostramos a modo de ejemplo los momentos dipolares de algunas moléculas.

Molécula	momento dipolar [D]
LiH	5.88
HCl	1.07
HI	0.38
NO	0.15
FCI	0.88
KI	9.24

Dado que es posible determinar experimentalmente los momentos dipolares de las moléculas, disponemos de un método para estimar el carácter iónico de dichas moléculas. Es decir cuán correcta es la suposición de que los electrones son compartidos por los átomos que forman la molécula.

El método consiste en calcular el momento dipolar suponiendo una separación completa de cargas (100% de carácter iónico) y comparar dicho valor con el momento dipolar determinado experimentalmente. Indudablemente que este último siempre será menor que el teórico a menos que la molécula presente lo que tradicionalmente se define como un enlace iónico.

Como ejemplo tomemos a la molécula de LiH cuyo momento dipolar experimental es 5.9 D. Si se supone que las cargas se separan a una distancia de 0.16 nm resulta un momento dipolar de 7.7 D. El valor experimental es el 77% del teórico con lo que se dice que esta molécula tiene un 77% de carácter iónico. Si se repite el mismo cálculo para la molécula de FH ($\mu_{\text{exp}} = 1.82 \text{ D}$; $\mu_{\text{cal}} = 4.4 \text{ D}$ y $R = 0.092 \text{ nm}$) da un 41% de carácter iónico.

El porcentaje de carácter iónico al igual que el momento dipolar pueden considerarse como una medida de la separación de cargas que hay en una molécula que, en caso de ser importante conferirá a la molécula propiedades particulares que discutiremos más adelante.

Antes de continuar debemos hacer un pequeño análisis del concepto del enlace químico para vincular lo dicho hasta aquí con los conocimientos previos que tiene el lector.

El enlace químico puede considerarse como un efecto que causa que la energía de dos átomos sea menor cuando ambos están cerca uno del otro que cuando están separados.

Las fuerzas que mantienen a los átomos unidos en una molécula son las mismas que mantienen la integridad de un átomo. Estas fuerzas son de naturaleza electrostática: atracciones entre electrones y núcleos.

Dos o más átomos se combinan para formar una molécula porque en esta situación los electrones pueden distribuirse de manera tal que estos electrones estén próximos a los núcleos.

Los modelos clásicos, que no tienen en cuenta el comportamiento cuántico de las partículas a escala atómica, suponen que los electrones e iones se comportan como partículas puntuales que se atraen y repelen según las leyes de la electrostática.

A pesar de que estos modelos ignoran muchos aspectos conocidos han servido de base para que los químicos clasifiquen a los compuestos como *covalentes* e *iónicos*.

El modelo iónico supone que las moléculas están formadas por la asociación de iones negativos y positivos que se atraen electrostáticamente. Se sabe que esto no es totalmente cierto pero este modelo permite describir razonablemente bien las propiedades de un conjunto pequeño de compuestos denominados *sólidos iónicos*.

El modelo covalente, por el contrario, supone que los electrones son compartidos por los núcleos de manera que las fuerzas de atracción balancean a las de repulsión y la molécula es estable. Sin embargo, el modelo puramente covalente sólo es posible si los átomos que se unen tienen la misma electronegatividad. Este problema se puede corregir si se admite que es posible la formación de enlaces covalentes polares. Esta polaridad del enlace se origina en la diferencia de electronegatividad de los átomos y se puede cuantificar en términos del denominado porcentaje de carácter iónico. Esta salvedad permite incluir en este grupo una variedad grande de compuestos.

Volviendo al caso del enlace iónico podemos preguntarnos si es posible realmente que exista este tipo de enlace.

Cuando dos elementos forman un compuesto iónico ¿un átomo pierde realmente un electrón que es transferido al otro? Para averiguar la respuesta tomemos como ejemplo el caso del LiF. El radio promedio del átomo de Li neutro es aproximadamente 0.252 nm. Cuando un átomo de Li reacciona con un átomo de F y forman el LiF es posible calcular la distancia promedio entre el núcleo de Li y el electrón que "cedió" al átomo de F. El cálculo muestra que dicha distancia es 0.156 nm, por lo que resulta que el electrón está más cerca ahora que en el átomo libre.

Por lo tanto, la respuesta a la pregunta planteada es sí y no. Sí, porque el electrón que originalmente se encontraba en el orbital 2s centrado en el Li ahora está en otro que se encuentra centrado en las cercanías del F; y no porque el electrón, según nuestros cálculos, está ahora más cerca del Li que antes.

Lo único que es indiscutible es el hecho que en el compuesto LiF hay más electrones cerca de los núcleos.

Como vemos, ambos tipos de enlace: iónico y covalente, conducen a la misma situación y es que los núcleos se mantienen unidos por las atracciones electrostáticas que se generan entre los electrones y los núcleos que se unen.

De acuerdo con las teorías modernas del enlace químico la respuesta a la pregunta inicial también debe ser negativa. El esquema preferido parece ser aquél en el que los orbitales de pares de átomos adyacentes se deforman de manera tal que la densidad electrónica aumenta más alrededor del átomo más electronegativo.

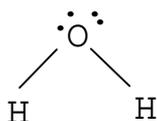
Hecha esta aclaración debemos decir que es útil continuar con el uso del término enlace iónico para describir las interacciones entre los átomos que forman un compuesto iónico tal como el LiF o el NaCl. Se debe resaltar que el enlace químico, desde el punto de vista de la mecánica cuántica es uno solo y se explica tal como se dijo al comienzo de este capítulo. Sin embargo, a lo largo del texto se utilizarán los términos covalente e iónico para describir ciertas propiedades de los

compuestos sin que ello signifique una descripción de la distribución de los electrones entre los átomos que están unidos.

2.5 Moléculas poliatómicas y orbitales atómicos híbridos

Hasta el momento hemos estudiado las moléculas diatómicas homonucleares que representan un caso bastante simple, sin embargo vimos como se complica el tratamiento cuando deseamos describir la estructura electrónica de moléculas diatómicas heteronucleares; no es difícil imaginar cuánto más complicado se torna el problema si intentamos describir cualquier molécula que tenga tres o más átomos (moléculas poliatómicas).

El tratamiento desarrollado por la mecánica cuántica representa, sin lugar a dudas, un avance en el conocimiento de la estructura electrónica de átomos y moléculas y brinda una herramienta poderosa para describir las propiedades de las materia a nivel molecular. Sin embargo, para lograr este grado de refinamiento hemos dejado de lado algunos conceptos y esquemas visuales que resultan muy útiles para el químico cuando quiere explicar algunas propiedades moleculares. Entre dichos conceptos se encuentra, por ejemplo, el carácter direccional del enlace químico. En efecto, hay muchas situaciones en las que este concepto resulta útil y permite explicar con relativa sencillez algunas propiedades relacionadas con la reactividad química de determinados compuestos. El modelo de la mecánica cuántica siendo de naturaleza probabilístico y considerando que el enlace químico se explica sobre la base de orbitales moleculares que pertenecen a toda la molécula no hace muy evidente la noción de direccionalidad del enlace químico. Como ejemplo podemos comparar las descripciones tradicionales con la ofrecida por la mecánica cuántica para la molécula del agua. Es bien conocido que la molécula de agua está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno y que presenta una estructura angular con dos enlaces bien localizados entre cada átomo de hidrógeno y el de oxígeno. Una representación pictórica de esta molécula es la siguiente:



Con esta representación estamos significando varias cosas además de la obvia geometría molecular, en primer lugar que cada átomo de hidrógeno está unido al oxígeno y no hay unión efectiva entre los átomos de hidrógeno; en segundo lugar indicamos que el oxígeno posee dos pares de electrones libres localizados sobre él y que no se emplean en los enlaces con los átomos de hidrógeno. Del dibujo también se deduce de inmediato que esta molécula presentará momento dipolar. En esencia este dibujo nos representa una serie de propiedades físicas y químicas que tiene la molécula de agua.

En cambio, la representación de la mecánica cuántica pierde muchos de esos detalles, tal como podemos apreciar en la Figura 2-15 donde hemos representado dos de los orbitales ligantes de la molécula de agua superpuestos con la imagen convencional.

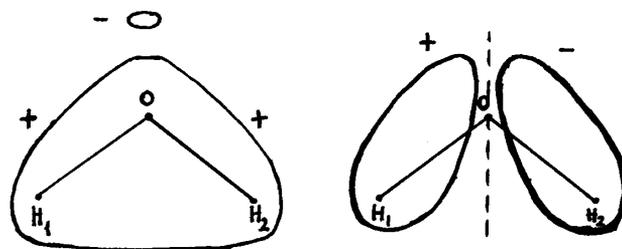


FIGURA 2-15: Algunos orbitales moleculares obtenidos para la molécula H₂O.

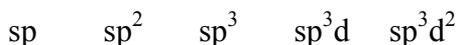
En la figura de la izquierda se representa un orbital molecular que, a diferencia del de la derecha, poco nos dice respecto al enlace entre cada átomo de hidrógeno y el de oxígeno.

Para recuperar, al menos en parte, la imagen tradicional que tenemos de las moléculas, la mecánica cuántica nos proporciona una herramienta muy útil. Esta herramienta surge de un teorema que dice que si un conjunto de funciones de onda son soluciones de la ecuación de Schrödinger entonces cualquier combinación lineal de ellas también será solución de la ecuación de Schrödinger.

Basándonos en este teorema podemos pensar en utilizar, para formar los orbitales moleculares, no los orbitales atómicos que hemos venido usando sino alguna combinación de ellos. A estos nuevos orbitales se los denomina **orbitales atómicos híbridos**. Los orbitales atómicos híbridos son combinaciones lineales de orbitales atómicos para producir nuevos orbitales atómicos que serán usados para la formación de enlaces. El nombre de híbridos surge del hecho de que no son orbitales atómicos con características de orbitales s, p o d puros.

Es evidente que los orbitales atómicos híbridos no son únicos sino que se pueden construir tantas combinaciones como nos sugiera nuestra imaginación. Reiteramos que para justificar esto solamente basta recordar que si un conjunto de funciones de onda son soluciones de la ecuación de Schrödinger cualquier combinación lineal de ellas también será solución.

Entre todas las combinaciones posibles, las más usadas por motivos que se harán evidentes luego, son las siguientes:



Antes de continuar debemos hacer una aclaración respecto a cómo se nombran estos orbitales. Los índices indican la cantidad de orbitales de cada tipo que intervienen en la combinación y por lo tanto no se leen como "supra" o como si indicaran una potencia, sino simplemente, y como ejemplo tomamos el último de ellos, "ese pe tres de dos".

Para la construcción de los orbitales híbridos sp hemos usado, como su nombre lo indica, un orbital s y uno p de modo que deben obtenerse dos orbitales atómicos híbridos. Recordemos que siempre que combinamos orbitales debemos obtener el mismo número de orbitales del que partimos. En la tabla siguiente resumimos la composición de los orbitales híbridos más usados.

Orbital Atómico Híbrido	Composición de cada orbital híbrido	Cantidad de Orbitales Híbridos
sp	1 orbital s + 1 orbital p	2
sp ²	1 orbital s + 2 orbitales p	3
sp ³	1 orbital s + 3 orbitales p	4
sp ³ d	1 orbital s + 3 orbitales p + 1 orbital d	5
sp ³ d ²	1 orbital s + 3 orbitales p + 2 orbitales d	6

En las Figuras 2-16 y 2-17 se muestran las formas que tienen estos orbitales híbridos con lo que se hará más o menos evidente el porqué elegimos estas combinaciones.

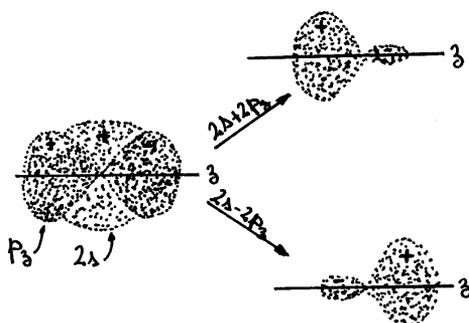


FIGURA 2-16: Combinación de orbitales s y p para formar orbitales atómicos híbridos sp.

Los orbitales híbridos sp³d y sp³d² se distribuyen en el espacio formando una bipirámide trigonal y un octaedro respectivamente tal como se muestra en las Figuras 2-18 y 2-19.

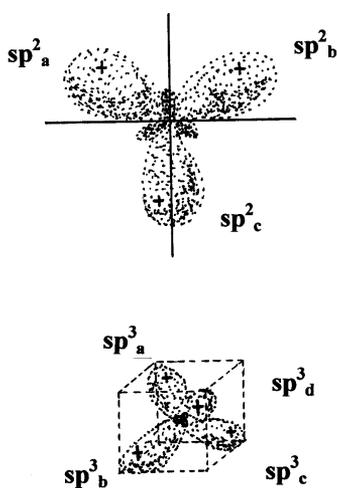


FIGURA 2-17: Formas de los orbitales atómicos híbridos sp² y sp³.

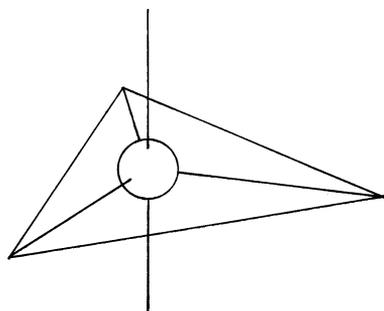


FIGURA 2-18: Distribución espacial de los orbitales atómicos híbridos sp^3d .

Lo primero que podemos mencionar respecto a las características de estos orbitales atómicos híbridos es que están dirigidos en direcciones del espacio bien específicas con lo cual esperamos recuperar la imagen del enlace químico tradicional.

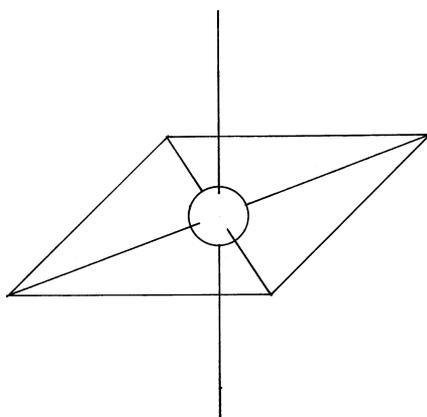


FIGURA 2-19: Distribución espacial de los orbitales atómicos híbridos sp^3d^2 .

Los orbitales híbridos nos permiten, además explicar fácilmente la geometría molecular en base a la estructura electrónica de la molécula. En efecto, el proceso de formar los orbitales moleculares no sufre ningún cambio con respecto a lo que mostramos anteriormente, la única diferencia radica en los orbitales que utilizamos.

El método de trabajo consiste ahora en seleccionar un átomo, que denominaremos central y formar los orbitales híbridos que le corresponden y tomaremos a éstos como base para formar los enlaces con los orbitales atómicos de los otros átomos que forman la molécula.

Un método simple para determinar el número y tipo de orbitales híbridos que debemos utilizar consiste en, una vez seleccionado el átomo central, contar el número de densidades electrónicas que queremos distribuir a su alrededor. Por ejemplo tomemos el caso de la molécula de hidruro de berilio (BeH_2). El átomo central es el Be y queremos distribuir dos densidades de carga a su alrededor, cada una representando a los electrones que forman el enlace con cada átomo de

hidrógeno. Si nos fijamos en la tabla anterior vemos que los orbitales híbridos sp proveen dos orbitales lo que es suficiente para formar los dos enlaces que necesitamos. En consecuencia combinaremos (a esto se lo suele llamar *hibridizar*) un orbital s con uno p , ambos pertenecientes al Be, para obtener dos orbitales híbridos sp . Como se observa en la Figura 2-16, que representa la forma de estos orbitales, vemos que los mismos están dirigidos sobre los ejes coordenados formando un ángulo de 180° entre ambos. Cuando formamos la molécula, los enlaces se producirán por solapamiento entre los orbitales s de cada hidrógeno y cada uno de los orbitales híbridos sp con lo que la molécula resulta ser lineal (el ángulo H-Be-H es de 180°).

Si deseamos formar una molécula en la cual tres átomos se enlazan con un cuarto, al que denominamos central, veremos que se requieren tres orbitales híbridos para formar los enlaces necesarios. Esta situación se logra si hibridizamos un orbital s con dos orbitales p del átomo central para formar tres orbitales híbridos sp^2 . Estos híbridos están en un mismo plano y dirigidos en direcciones, parte superior de la Figura 2-17, tales que forman ángulos de 120° entre ellos. Cuando formemos los enlaces con los tres átomos éstos se ubicarán en el plano en que se encuentran los híbridos y formando un ángulo de 120° . Este caso representa, por ejemplo, a la molécula de BF_3 que tiene, en consecuencia, una geometría triangular.

En la tabla siguiente se muestran una serie de moléculas como ejemplo de cada tipo de híbrido y la geometría resultante. El átomo central es el que está subrayado en la fórmula correspondiente.

Molécula	Orbitales Híbridos	Geometría
<u>Be</u> H ₂	sp	lineal
<u>C</u> O ₂	sp	lineal
<u>B</u> F ₃	sp^2	angular (120°)
<u>C</u> H ₄	sp^3	tetraédrica
<u>N</u> H ₃	sp^3	tetraédrica
<u>H</u> _{2<u>O</u>}	sp^3	angular
<u>P</u> Cl ₅	sp^3d	bipirámide trigonal
<u>S</u> F ₆	sp^3d^2	octaédrica

Al menos dos de los ejemplos mostrados requieren una explicación adicional. En efecto, las moléculas de NH_3 y H_2O tienen en común que los átomos de nitrógeno y oxígeno poseen electrones libres que no participan del enlace. El nitrógeno posee cinco electrones de valencia tres de los cuales se usarán para formar enlaces con los átomos de hidrógeno y los dos restantes permanecerán como un par de electrones localizados sobre el nitrógeno. De esta forma resulta que el nitrógeno deberá distribuir 4 densidades de carga a su alrededor y es por eso que decidimos utilizar los híbridos sp^3 . Tres de los cuatro híbridos se utilizan para solaparse con los orbitales $1s$ de los hidrógenos y el cuarto aloja al par de electrones libres. La geometría resultante será la de un tetraedro pero no perfectamente regular pues el par libre de electrones del nitrógeno interactuará, en forma repulsiva, con los electrones que forman los enlaces con los átomos de hidrógeno de manera que los ángulos H-N-H serán más pequeños que el valor teórico de 109° . En la Figura 2-20 se muestra la disposición de los orbitales y átomos en el espacio.

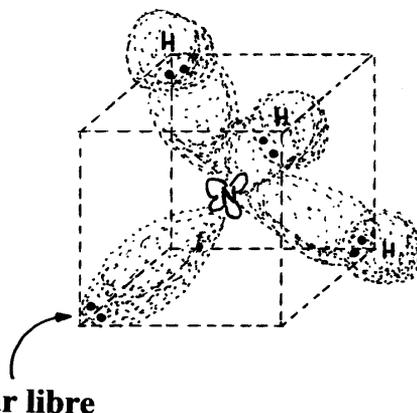


FIGURA 2-20: Esquema de la molécula de NH_3 donde se muestran los orbitales atómicos híbridos sp^3 . Note que uno de ellos es ocupado por el par de electrones libres que aún posee el átomo de nitrógeno.

El caso de la molécula de H_2O es bastante similar, lo único que aquí el átomo de oxígeno posee 6 electrones de valencia de los cuales usará dos para formar los enlaces con los átomos de hidrógeno y los cuatro restantes permanecerán localizados sobre el oxígeno formando dos pares libres. En consecuencia el oxígeno deberá distribuir cuatro densidades de carga a su alrededor y para ello podemos utilizar los híbridos sp^3 . El resultado es que dos orbitales híbridos del oxígeno se solapan con los orbitales $1s$ de cada hidrógeno para formar los enlaces O-H, los otros dos orbitales híbridos albergan a los dos pares de electrones libres que aún posee el oxígeno.

En la Figura 2-21 se muestra la estructura resultante para la molécula de agua.

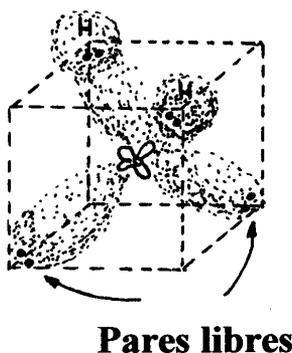


FIGURA 2-21: Esquema de la molécula de H_2O utilizando los orbitales atómicos híbridos para el átomo de oxígeno.

Resumiendo, mediante la construcción de los orbitales atómicos híbridos hemos recuperado la imagen del carácter direccional de los enlaces entre los átomos que forman una molécula, logrando también racionalizar la geometría de cada molécula. Sin embargo y con respecto a la geometría debemos hacer una aclaración. La geometría que derivamos del tipo de orbitales híbridos que utilizamos corresponde a la geometría de la estructura electrónica de la molécula en cuestión que no debe confundirse con la geometría real de la molécula. Como vimos en los casos del amoníaco y del agua, la geometría de la estructura electrónica es en ambos casos tetraédrica pero las correspondientes geometrías moleculares siguen siendo lo que esperábamos, piramidal en el caso del amoníaco

y angular en el caso del agua (ver las figuras correspondientes). Es importante, tener bien en claro la diferencia entre ambas geometrías. En otras palabras, la geometría molecular queda determinada por la posición que adoptan los átomos en el espacio y puede no coincidir con la geometría de la estructura electrónica, en particular cuando el átomo central posee electrones libres.

Otra aclaración importante se refiere al significado de la hibridización. Debe quedar bien claro que la hibridización es una aproximación, de naturaleza puramente matemática, que utilizamos para recuperar la imagen tradicional de la estructura molecular. Si se deseara explicar alguna otra propiedad tal vez sería más conveniente elegir otras combinaciones de orbitales atómicos de manera que las formas de los orbitales híbridos serían distintas.

Un último punto que debemos tratar se refiere al momento dipolar de las moléculas poliatómicas. Todos los enlaces que se forman entre átomos con distinta electronegatividad deben necesariamente presentar cierta polaridad y la suma de las polaridades de todos los enlaces determinan el momento dipolar de la molécula. Sin embargo es posible que la molécula no presente momento dipolar debido a su geometría. En efecto, los momentos dipolares de cada enlace pueden ser vistos como vectores de manera que el momento dipolar total de la molécula será la resultante de todos esos vectores. En algunos casos las componentes aportadas por cada enlace pueden anularse de manera que el momento total resultante es cero. Esta situación se da exclusivamente como consecuencia de la simetría de la molécula.

Veremos algunos ejemplos que explican lo que acabamos de enunciar. A través de experimentos sabemos que la molécula de dióxido de carbono (CO_2) no tiene momento dipolar a pesar que los enlaces C-O deben necesariamente ser polares. Obviamente la estructura tanto electrónica como la geometría de la molécula que proponamos deberá cumplir con este requisito. Podríamos imaginar dos estructuras para esta molécula, una angular y la otra lineal. Ambos modelos están representados en la Figura 2-22. Con δ^- señalamos la densidad de carga negativa que se localiza sobre los átomos de oxígeno debido a que éstos son más electronegativos que el carbono; con $2\delta^+$ simbolizamos la densidad de carga positiva que se localiza sobre el átomo de carbono. La primera condición que debe cumplirse es que $(2\delta^+) + (2\delta^-) = 0$ pues la molécula es neutra y no deben quedar cargas residuales.

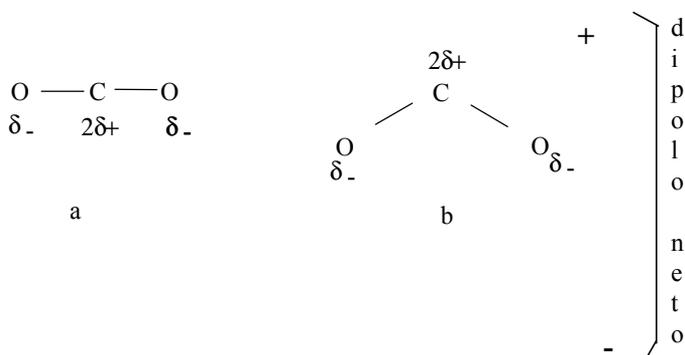


Figura 2-22: Esquema de dos posibles estructuras para la molécula de CO_2 .

Como podemos observar la estructura lineal (parte a de la figura) no presenta momento dipolar pues las contribuciones de ambos enlaces se anulan, en cambio

la estructura angular (parte b de la figura) tiene un momento dipolar neto y debe ser descartada pues sabemos que la molécula real no presenta momento dipolar.

Otro ejemplo en el cual se muestra que, a pesar de tener enlaces polares, la molécula no presenta momento dipolar neto debido a su simetría está representado por la molécula de trifluoruro de boro (BF_3) cuyo esquema se representa en la Figura 2-23.

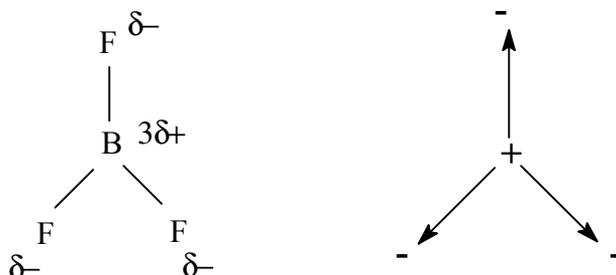


Figura 2-23: Esquema de distribución de cargas y estructura de la molécula de BF_3 .

Lo mismo que en el caso del CO_2 se debe cumplir que $3(\delta^-) + (3\delta^+) = 0$ pues la molécula es neutra. La simetría de la molécula hace que las contribuciones de cada enlace se cancelen y la molécula resulta no polar. A la derecha de la molécula han sido representados los dipolos, en forma de vectores, originados en cada enlace. La simple composición del vector resultante demuestra que, debido a la simetría de la molécula, la resultante es cero.

MURAL DE LA CIENCIA

La ciencia desempeña una papel fundamental como fuente de conocimiento cada vez más fiable, como fuerza progresiva y liberadora.

EL HIDROGENO COMO COMBUSTIBLE

El hidrógeno, ha sido reconocido como un potencial combustible desde hace tiempo. El hidrógeno tiene un valor energético muy alto y su combustión produce agua, un producto muy limpio desde el punto de vista ambiental. Sin embargo, el hidrógeno no puede ser utilizado como fuente primaria de energía pues hay muy poco hidrógeno libre en la naturaleza. La mayor parte del hidrógeno es producido por descomposición del agua o de hidrocarburos. Esta descomposición requiere energía, de hecho, debido a pérdidas de calor, se requiere una mayor cantidad de energía para producir el hidrógeno que la cantidad de energía que se recupera al quemarlo como combustible.

De todos modos, si se desarrollan nuevas fuentes de energía que sean económicas, como por ejemplo la energía solar, una porción de esta energía puede emplearse en la fabricación de hidrógeno que es a la vez portátil y almacenable.

Debido a que la tecnología industrial actual está basada en el uso de combustibles fósiles, el hidrógeno puede reemplazarlos con facilidad cuando comiencen a escasear. Motores de combustión interna que utilizan hidrógeno como combustible ya han sido desarrollados y los primeros prototipos están en funcionamiento. Estos motores son entre un 20 y 50% más eficientes que los motores que emplean nafta como combustible.

Por supuesto que hay problemas que surgen al utilizar el hidrógeno como combustible. Tal vez el más importante sea el peligro derivado de la alta inflamabilidad de este gas. Para superar este problema se están estudiando formas alternativas de almacenamiento del hidrógeno, entre ellas las aleaciones metálicas son los candidatos más prometedores. En particular, el titanio y el hierro forman una aleación que actúa como una esponja en la cual el hidrógeno se combina con la aleación para formar un polvo plateado muy fino. Al calentar este polvo el hidrógeno se libera y el gas obtenido puede ser utilizado como combustible. Esta forma de almacenar hidrógeno es mucho más segura que la forma tradicional de guardarlo líquido o como gas a altas presiones.

3. HIDROGENO

H																	

3.1 Introducción

El elemento hidrógeno tiene un comportamiento singular que lo distingue de todos los demás e imposibilita ubicarlo en alguna familia de elementos. La raíz de ese comportamiento hay que buscarla en su estructura atómica. El átomo de hidrógeno tiene la estructura más simple de todos los átomos: un núcleo de carga +1 con un solo electrón a su alrededor. Al igual que los metales alcalinos (Grupo I: Li, Na, K, etc.) tiene un solo electrón de valencia y una elevada disposición para formar, en solución acuosa, un ión positivamente cargado. Sin embargo, la mayor parte de sus propiedades y la de sus compuestos corresponden a las de sustancias no metálicas. El hidrógeno también se asemeja a los halógenos (Grupo VII: F, Cl, Br, e I) puesto que le falta un electrón para alcanzar una estructura completa de gas inerte. Pero a diferencia de los halógenos, sólo puede ganar un electrón cuando se combina con los elementos más electropositivos.

Para poner de manifiesto la diferencia que hay entre el hidrógeno y los elementos de los Grupos I y VII se muestran, en las tablas que siguen, los potenciales de ionización, la afinidad electrónica y las energías de enlace.

Elemento	Potencial de Ionización (kJ.mol ⁻¹)
H	1345
Li	520
Na	495

Elemento	Afinidad Electrónica (kJ.mol ⁻¹)	Energía de Enlace (kJ.mol ⁻¹)
H	-72.8	435.1
F	-332.6	157.3
Cl	-348.7	242.3

Tal como podemos apreciar por estos datos, el hidrógeno sin lugar a dudas no pertenece a ninguno de estos grupos y su ubicación en la Tabla Periódica es arbitraria. Por este motivo y otras muchas propiedades del hidrógeno es que se lo prefiere estudiar aisladamente y como una introducción al estudio de todo el sistema periódico.

Se cree que el hidrógeno fue el primer elemento sintetizado en el big bang. A través de una fusión nuclear, proporciona luz y calor, que hace que sea posible la vida en la Tierra.

El hidrógeno, aislado y caracterizado por primera vez en el siglo XVIII por Henry Cavendish, se genera ahora en grandes cantidades para la producción de syngas y otros combustibles, productos orgánicos, amoníaco y nitratos, metales a partir de sus menas y electricidad.

La cantidad de hidrógeno molecular libre que hay en la naturaleza es despreciable sin embargo, al considerar la cantidad que hay formando parte de compuestos encontramos que es uno de los elementos más abundantes del universo.

En nuestro planeta el agua es el compuesto más importante del hidrógeno, pero hay otros de gran importancia como los hidrocarburos (petróleo), los carbohidratos (azúcares, celulosa, almidón) y demás compuestos orgánicos, como así también amoníaco y un número grande de compuestos inorgánicos. El hidrógeno forma más compuestos que cualquier otro elemento.

3.2 Estado natural e isótopos

Se conocen tres isótopos del hidrógeno: ^1H (hidrógeno también llamado protio), ^2H (deuterio o D) y ^3H (tritio o T). En la naturaleza predomina ampliamente el protio, pero hay cantidad apreciable de deuterio (0.0156%). El tritio es radioactivo y se descompone espontáneamente por lo que su abundancia es escasa.

Si bien las propiedades químicas de los distintos isótopos son iguales, algunas propiedades físicas y el comportamiento en determinados procesos, donde los denominados *efectos isotópicos* son importantes, surgen diferencias entre los isótopos. Por ejemplo, el punto de ebullición del deuterio molecular (D_2 , P.E.=23.59 K) es unos 3 K mayor que el del hidrógeno molecular (H_2 , P.E.=20.38 K). También el agua pesada u óxido de deuterio (D_2O , P.E.= 374.57 K) tiene un punto de ebullición ligeramente mayor que el agua común (es 1.42 °C mayor). En ambos casos las sustancias que contienen deuterio son menos volátiles porque tienen un mayor peso molecular siendo en los demás aspectos químicos similares.

Los efectos isotópicos provocan que las reacciones que involucran isótopos diferentes se produzcan a velocidades diferentes. Estas diferencias son, en general, muy pequeñas pero mensurables. Por ejemplo, cuando se electroliza una solución acuosa se libera el isótopo más liviano del hidrógeno más rápidamente que el deuterio. De este modo, por sucesivas electrólisis es posible enriquecer considerablemente el contenido de agua pesada en el agua común. Este es el fundamento de la producción de agua pesada, por el método denominado de *electrólisis fraccionada*. Como regla general se puede afirmar que el deuterio y sus compuestos reaccionan más lentamente que el isótopo liviano, debido a su mayor masa.

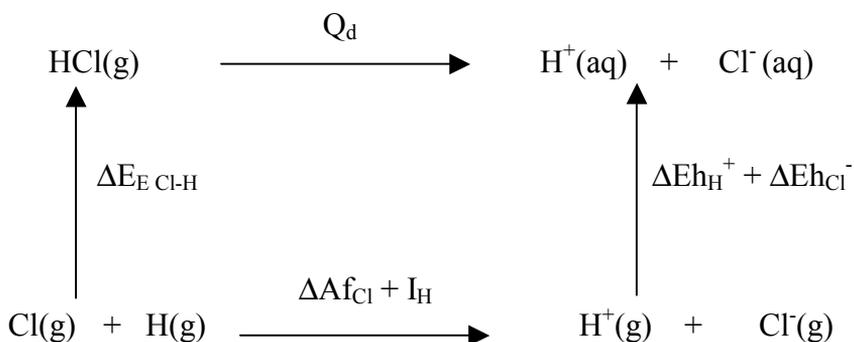
Al estado elemental el hidrógeno es un gas con puntos de fusión (14.01 K) y ebullición (20.35 K) muy bajos; es incoloro, inodoro y prácticamente insoluble en agua.

3.3 Estados de oxidación y química del hidrógeno

La química del hidrógeno está centrada en el estado de oxidación +1. El hidrógeno puede perder el electrón 1s para dar lugar a la formación del protón o

hidrogenión (H^+). Su tamaño extremadamente pequeño ($r \cong 1.5 \times 10^{-6}$ nm) con relación a las dimensiones atómicas ($r \cong 0.1$ nm) produce una enorme concentración de carga capaz de distorsionar la nube electrónica de los átomos y moléculas que se encuentren a su alrededor. Por esta razón el protón nunca está libre salvo en condiciones muy particulares; e invariablemente está asociado con otros átomos o moléculas en fases condensadas (sólidos o líquidos). Por ejemplo, en agua como protón hidratado, se conoce el número de moléculas de agua que conforman la esfera de hidratación del protón, sin embargo es normal representarlo, por simplicidad, como ión hidronio (H_3O^+).

El protón sólo se podrá formar cuando los compuestos que los pueden originar estén disueltos en medios que sean capaces de solvatar al protón. El proceso de **solvatación** provee la energía necesaria para la ruptura del enlace y para la iónización del hidrógeno. Precisamente porque en el protón se produce una elevada concentración de carga, la solvatación libera una gran cantidad de energía; la energía de hidratación por ejemplo es de -1078 kJ/mol. De este modo se explica que un compuesto como el HCl al disolverse en agua se disocia totalmente en iones. En el siguiente ciclo de Born-Haber se muestran las energías puestas en juego al disolverse HCl en agua.



Donde Q_d es la energía de disolución del HCl que es la cantidad que deseamos calcular; $\Delta E_{\text{E Cl-H}}$ es la entalpía de enlace del HCl; I_{H} es el potencial de iónización del H; ΔA_{fCl} es la afinidad electrónica del átomo de Cl; ΔE_{H^+} y ΔE_{Cl^-} son las entalpías de hidratación de los respectivos iones. De este modo resulta que:

$$Q_d = -\Delta E_{\text{E Cl-H}} + I_{\text{H}} + \Delta A_{\text{fCl}} + \Delta E_{\text{H}^+} + \Delta E_{\text{Cl}^-}$$

Dado que los tres primeros términos son siempre iguales pues son propiedades del H y del Cl son los dos últimos términos, entalpías de hidratación, los que definen si el compuesto en cuestión se disolverá o no en un solvente determinado mediante la disociación en iones.

Los compuestos que contienen hidrógeno y que en solución se disocian produciendo protones solvatados se dice que son ácidos. Según esta definición debemos siempre tener en cuenta el solvente al que se hace referencia pues una determinada sustancia puede comportarse como ácido en un solvente y no serlo en otros (recuerde los distintos sistemas para definir ácidos y bases).

El hidrógeno no es muy reactivo debido a que su energía de enlace es relativamente elevada. El proceso de disociación del hidrógeno es muy endotérmico (se requiere proporcionar energía para que ocurra):



Vale decir que la molécula será estable y poco reactiva a temperatura ambiente. Sin embargo, con el auxilio de catalizadores o a temperaturas elevadas es un fuerte reductor. Se combina con la mayoría de los no metales y muchos metales.

3.4 Compuestos más importantes

El agua es, desde el punto de vista biológico, en nuestro planeta, sin lugar a dudas el compuesto más importante en el que interviene el hidrógeno. No solamente forma parte del agua sino que también es parte de enzimas, carbohidratos y la mayoría de los compuestos orgánicos que tienen actividad biológica. También forma parte de los hidrocarburos (petróleo), del amoníaco y sus derivados, ácidos como el sulfúrico y nítrico y álcalis como el hidróxido de sodio.

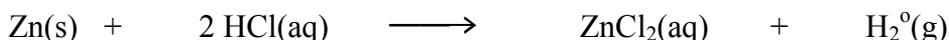
Antes de proseguir debemos hacer una aclaración que se aplica a todo el texto. Siempre haremos referencia a métodos de obtención de laboratorio y métodos industriales. Es importante que se sepan distinguir ambos pues los propósitos de cada tipo de método son bien diferentes. Un método de laboratorio busca la obtención de un determinado compuesto en pequeñas cantidades y con un grado de pureza máximo, sin importar el costo ni el número de procesos (etapas) que se necesiten para lograr el objetivo buscado. Por oposición, un método apto para la industria es aquel que permite obtener una gran cantidad del compuesto, en el menor tiempo posible y con el menor número de pasos y el menor consumo de energía, aunque para lograr este objetivo se obtenga un producto con un grado de pureza menor.

Es evidente que cualquier método de laboratorio sería aplicable en gran escala con lo cual obtendríamos una cantidad importante del producto, sin embargo, es normal que los reactivos que se utilizan sean, a precios de mercado, más costosos que el producto que se obtiene. Los métodos de laboratorio se utilizan fundamentalmente con fines de investigación científica. Métodos muy similares a los de laboratorio se utilizan, aunque en otra escala, en la industria farmacéutica.

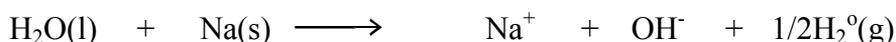
3.5 Métodos de obtención de laboratorio

I) Reacción de ácidos diluidos con metales:

Todos los metales que están por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales ($E_{\text{reduc}} < 0$) reaccionan con H_2SO_4 y HCl diluidos para dar H_2 .

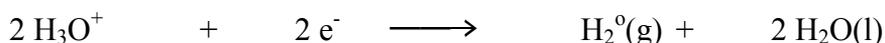


Existen metales con potenciales normales de reducción muy negativos que son capaces de liberar hidrógeno gaseoso del agua. Por ejemplo, el sodio ($E^{\circ}\text{Na}^+/\text{Na(s)} = -2,71\text{v}$) reacciona con el agua según:



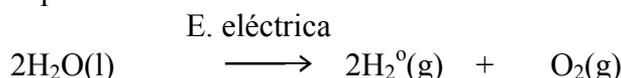
II) Electrólisis de soluciones acuosas diluidas de álcalis y ácidos:

En el cátodo se produce la reacción siguiente mientras que en el ánodo, la reacción depende de la composición de la solución y de la naturaleza de los electrodos utilizados.



III) Electrólisis del agua:

El proceso global que se verifica es:



IV) Hidrólisis de hidruros iónicos:

Los hidruros metálicos reaccionan con el agua desprendiendo hidrógeno



V) Acción de metales sobre soluciones alcalinas:

Algunos metales como Zn, Al, etc. liberan hidrógeno de disoluciones de bases. Por ejemplo:

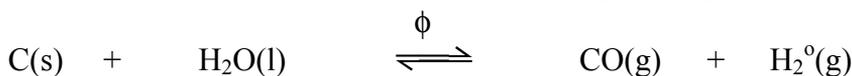


3.6 Métodos de obtención industriales

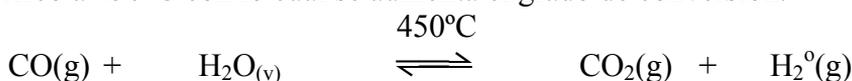
Para tener una idea de la importancia del hidrógeno en la industria mundial, es conveniente indicar que varios millones de toneladas de hidrógeno son producidas por año por ejemplo, solamente en Inglaterra se producen 2.500.000 ton/año.

I) Proceso del gas de agua:

También conocido como proceso Bosch consiste en pasar vapor de agua sobre coque (forma de carbón puro) caliente produciendo el gas de agua:



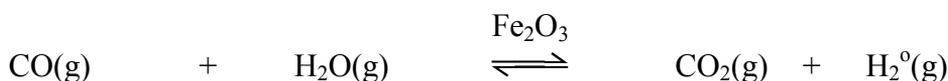
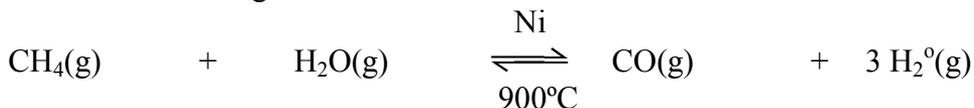
El gas de agua se mezcla con más vapor de agua y se pasa sobre un catalizador de óxido férrico a 450°C con lo cual se aumenta el grado de conversión.



El último paso consiste en separar el hidrógeno producido del dióxido de carbono mediante la absorción de este último por burbujeo sobre agua o solución de carbonato de potasio (K_2CO_3).

II) A partir de gas natural o nafta (hidrocarburos livianos):

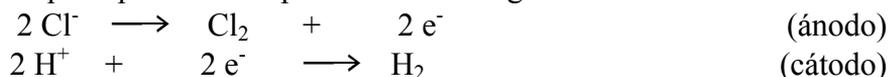
El proceso mediante el cual se produce hidrógeno a partir de gas natural o nafta se denomina "reforming" o "reformado".



Se observa que en ambas reacciones es necesaria la presencia de un catalizador para que la reacción ocurra a una velocidad adecuada. También puede obtenerse el hidrógeno como un subproducto del "cracking" y del "reforming" de hidrocarburos más pesados.

III) Por electrólisis de salmuera:

La salmuera es una solución saturada de cloruro de sodio en agua y cuando se la electroliza se obtiene hidrógeno como un subproducto del proceso. Las hemirreacciones que representan el proceso son las siguientes:

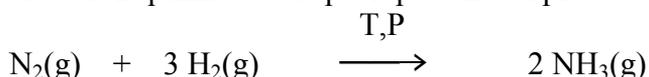


3.7 Usos del hidrógeno

A continuación mencionaremos los usos más importantes del hidrógeno. Como podrá apreciar el lector, la cantidad de productos en cuya obtención interviene el hidrógeno es muy grande lo que vuelve a poner de manifiesto su importancia económica.

I) Síntesis de amoníaco (NH_3) por el proceso Haber.

El amoníaco es la materia prima para fertilizantes y explosivos. Hasta la Primera Guerra Mundial el amoníaco se extraía de materias primas naturales y todos los países dependían de las fuentes naturales para su abastecimiento. Durante la Primera Guerra Mundial, Alemania fue cercada por los ejércitos aliados con lo cual sus posibilidades de obtener materias primas de otros países fueron casi nulas. En ese contexto histórico el químico alemán Fritz Haber desarrolló un método industrial que permitía obtener amoníaco a partir del nitrógeno del aire y de hidrógeno, es decir, logró desarrollar la síntesis del amoníaco a partir de sus componentes. La reacción química total que representa el proceso es la siguiente:



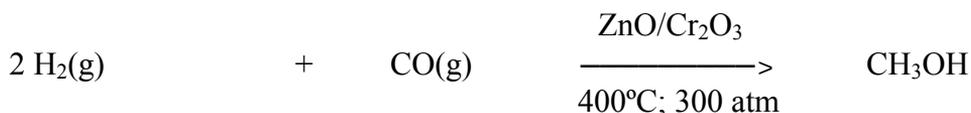
II) Síntesis de compuestos inorgánicos:

El hidrógeno se emplea en la síntesis de compuestos inorgánicos tales como el ácido clorhídrico (HCl) mediante reacciones directas:



III) Síntesis de compuestos orgánicos:

El hidrógeno participa en la síntesis de compuestos orgánicos de muy diversos tipos, entre ellos podemos mencionar el metanol (CH_3OH) que es a su vez un compuesto que sirve de materia prima para muchos otros y también se lo usa como combustible.

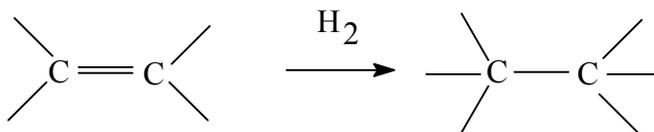


IV) Agente desulfurizante en la industria petroquímica

El hidrógeno se emplea en refinerías de petróleo para hidrogenar los sulfuros que forman parte de algunos tipos de petróleo y que de ser usados sin procesamiento previo producen el envenenamiento de los catalizadores con la consiguiente pérdida de eficiencia y rentabilidad de los procesos.

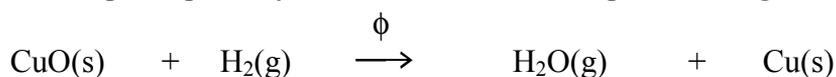
V) Manufactura de margarina:

Todos los aceites vegetales tienen en sus moléculas uniones carbono - carbono dobles lo que les confiere el nombre de aceites insaturados. La viscosidad de estos aceites puede cambiarse mediante la hidrogenación parcial de estas insaturaciones por reacción con hidrógeno en condiciones controladas. El resultado es que se obtienen aceites parcialmente endurecidos entre los que se encuentra la margarina. La reacción entre hidrógeno y un compuesto orgánico con insaturaciones se muestra en el esquema siguiente:



VI) Reducción de metales:

Como dijimos al comienzo, el hidrógeno a temperaturas elevadas es un muy buen agente reductor y como tal se lo puede emplear para reducir metales que se encuentran bajo diferentes formas, en general óxidos. Por ejemplo, es capaz de reducir al cobre, plata, plomo y mercurio. La reacción típica es la siguiente:



VII) Otros usos:

Entre algunos usos del hidrógeno que no son menos importantes que los anteriores podemos mencionar: soldaduras (soplete de oxihidrógeno); criogénica (obtención de bajas temperaturas); combustible de cohetes donde se lo hace reaccionar con oxígeno, en general se almacenan ambos compuestos en estado líquido en tanques a alta presión y mediante dispositivos adecuados se los transfiere al motor donde se los hace reaccionar.

3.8 Usos del H₂ como combustible

Entre todas las fuentes de energía alternativas que se están estudiando en la actualidad, tal vez el hidrógeno sea la más prometedora. Esta afirmación se fundamenta en los siguientes hechos:

- 1) Es el elemento más abundante del universo por lo cual está asegurada su provisión sin límite de tiempo.
- 2) El agua es el compuesto más abundante, en nuestro planeta, que contiene hidrógeno lo que lo haría muy económico y accesible para cualquier país.
- 3) Su combustión produce agua con lo cual no produce ningún tipo de contaminación ambiental. Aún si se lo emplea en un motor de combustión interna que es una forma de las menos eficientes que se conoce, el producto que dicho motor enviaría al ambiente sería simplemente agua. Si pensamos que el hidrógeno sería obtenido del agua al final del proceso se estaría devolviendo al medio el producto de partida sin que se haya disminuido la cantidad inicial de materia prima.
- 4) La relación energía/masa del hidrógeno es mucho mayor que para el resto de los combustibles. Esta es tal vez una de las características más importantes. La relación energía/masa tiene importancia en varios aspectos, entre los que podemos mencionar las ventajas en cuanto almacenamiento y transporte dado que se requiere menor volumen para producir la misma cantidad de energía comparado

con otros combustibles. En la tabla siguiente se muestran para los distintos combustibles, los valores de las entalpías de combustión expresadas como energía por unidad de masa.

COMPUESTO	FORMULA	$\Delta H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1})$
Hidrógeno	H_2 (g)	-142.9
Carbon	C (s)	- 32.8
Metano	CH_4 (g)	- 55.6
Propano	C_3H_6 (g)	- 52.9
Butano	C_4H_{10} (g)	- 49.6
Benceno	C_6H_6 (l)	- 41.9
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l)	- 30.4
Metanol	CH_3OH (l)	- 22.7

Se observa que el hidrógeno es sin lugar a dudas el combustible más ventajoso desde este punto de vista.

Sin embargo no todo es tan simple y aún resta mucho trabajo de investigación para que el hidrógeno pueda ser utilizado como combustible en forma masiva. Entre los problemas tecnológicos que aún restan resolver podemos mencionar en primer lugar los problemas de almacenamiento. En efecto, el hidrógeno es el gas que presenta el coeficiente de difusión más alto de todos los gases y tiene la propiedad de atravesar algunos metales debido a su pequeño tamaño. De todos modos podríamos decir que este problema es de relativa fácil solución y hoy se estaría en condiciones de resolverlo. El problema más importante y que aún no ha sido posible resolver es la propia obtención del hidrógeno mediante un proceso que sea rentable, es decir que pueda competir en costos de producción con los combustibles fósiles tradicionales. Existe consenso en la comunidad científica que la forma más eficiente, rentable y no contaminante para producir hidrógeno es la electrólisis del agua. Se espera que en un futuro la electricidad producida por las centrales hidroeléctricas en momentos en que el consumo no la requiere, pueda ser utilizada para electrolizar agua y producir hidrógeno. Para que esto sea una realidad se está trabajando en el desarrollo de nuevos materiales que permitan construir electrodos que posean una eficiencia y vida útil razonables.

Otra aplicación del hidrógeno para producir energía lo constituyen los métodos electroquímicos, en particular las celdas de combustible. Estos son dispositivos que realizan la combustión del hidrógeno en condiciones reversibles por lo que tienen una eficiencia muy elevada, al menos en teoría. Este campo de investigación es uno de los más activos en el mundo y atrae la atención de muchas empresas comerciales, en particular automotrices, dadas las implicancias económicas que tiene el tema.

3.9 Compuestos del hidrógeno

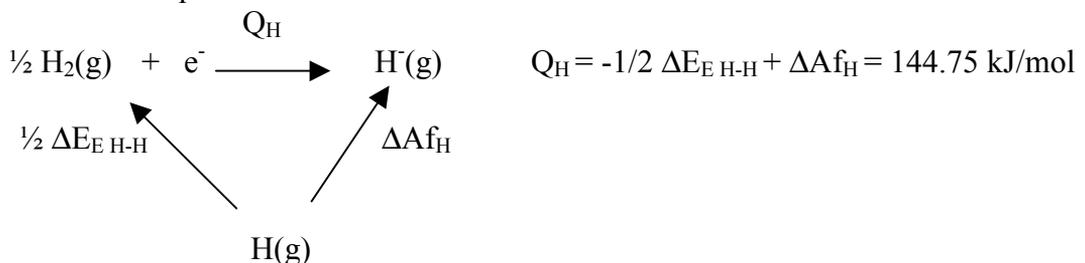
Los principales compuestos de este elemento se listan en la siguiente tabla agrupándolos según el estado de oxidación del hidrógeno y el tipo de compuesto.

Número de oxidación	tipo de compuesto	ejemplos
+1	covalentes ácidos bases compuestos orgánicos	agua, metano, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, cloruro de hidrógeno sulfúrico, clorhídrico hidróxido de sodio Etanol, metanol
0	compuestos intersticiales	TiH _{1.58} , ZrH _{1.92} , VH _{0.6}
-1	Hidruros salinos o iónicos	NaH

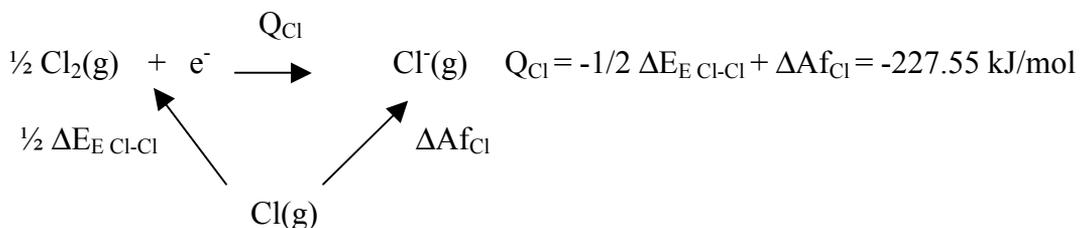
3.10 Hidruros

El átomo de hidrógeno puede ganar un electrón y alcanzar la configuración electrónica $1s^2$ que es la del helio, el resultado es la formación del ión hidruro, H^- . Este ión existe solamente en los denominados **hidruros salinos**, tales como los hidruros de potasio (KH) y de calcio (CaH_2). Este tipo de hidruros son los que se forman con los elementos más electropositivos (Grupos I y II).

La tendencia del hidrógeno a formar un ión negativo es menor que la de los elementos del Grupo VII (Halógenos) tal como se desprende de la comparación de las respectivas energías de formación, que calculamos mediante los ciclos de Born-Haber que se muestran a continuación:



Donde $\Delta E_{E\ H-H}$ y Af_H son las entalpías de enlace y de afinidad electrónica del hidrógeno respectivamente.



Donde $\Delta E_{E\ Cl-Cl}$ y ΔAf_{Cl} son las entalpías de enlace y afinidad electrónica del cloro respectivamente.

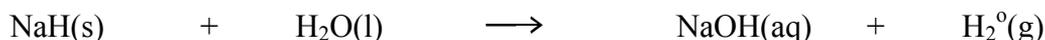
Debido al carácter endotérmico de la formación del ión H^- solamente los metales más electropositivos (alcalinos y alcalinos térreos) forman hidruros iónicos parecidos a sales.

Dado que los metales del Grupo II son lo suficientemente electropositivos es posible obtener los correspondientes hidruros por reacción directa del hidrógeno

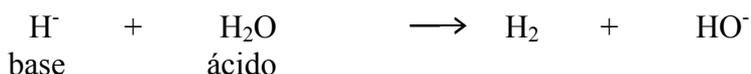
sobre el metal calentado. Estos hidruros son sólidos cristalinos blancos. Los hidruros del Grupo I tienen como estructura tipo la del hidruro de sodio (NaH) que a su vez es como la del cloruro de sodio (NaCl).

Todos los hidruros son térmicamente inestables, es decir se descomponen por calentamiento. La única excepción es el hidruro de litio (LiH), el resto se descompone por debajo del punto de fusión.

El ión hidruro es fuertemente reductor liberando hidrógeno molecular cuando se lo disuelve en agua como mostramos cuando discutimos los métodos de obtención de laboratorio del hidrógeno. Dicho en otros términos, los hidruros son inestables frente al agua y una reacción típica es la siguiente:



Las reacciones con el H₂O indican que el hidruro es una base fuerte de Lewis



La química de los denominados **hidruros covalentes** depende fundamentalmente de la naturaleza del elemento al que está enlazado el hidrógeno. Particularmente varía el grado en que la sustancia se comporta como ácido.

El hidrógeno también forma compuestos con los metales de transición, sin embargo dado que estos elementos no tienen electronegatividad lo suficientemente baja no se forman hidruros salinos. Por el contrario, y puesto que su electronegatividad no difiere mucho de la del hidrógeno, los metales de transición forman con el hidrógeno compuestos de carácter metálico. Estos **hidruros metálicos** se producen a partir de metales de características muy variadas y no es sorprendente que sus propiedades varíen también muy ampliamente. Por lo tanto, es imposible resumir propiedades que sean comunes a todos ellos, pero pueden establecerse algunas generalizaciones. En la mayoría de los casos sus propiedades son metálicas y no difieren mucho de las de los metales de los que derivan. Se obtienen cuando el metal absorbe hidrógeno gaseoso, en condiciones muy variables. A menudo la absorción de hidrógeno no produce alteraciones fundamentales en la red del metal, puesto que el hidrógeno penetra en los huecos o intersticios de la red metálica. De acuerdo a esto se aplican frecuentemente las denominaciones de "**disoluciones sólidas intersticiales**" y "**compuestos intersticiales**" a los hidruros metálicos.

Para finalizar con el tema de los hidruros podemos, a modo de resumen decir lo siguiente.

En primer lugar, los hidruros salinos o iónicos se caracterizan por poseer redes iónicas, y por alcanzar valores altos para los puntos de fusión, de ebullición y de la conductividad en estado fundido (si es que aún son estables en tales condiciones).

Los hidruros covalentes o moleculares se caracterizan por poseer redes moleculares formadas por moléculas individuales que poseen las propiedades características de presentar baja dureza, bajo punto de ebullición y falta de conductividad. Aún cuando el enlace dentro de las moléculas individuales es siempre covalente en cierta extensión, puede presentar un carácter iónico parcial apreciable (por ejemplo en el fluoruro de hidrógeno). Sin embargo, los enlaces

nunca llegan a ser estrictamente iónicos y estas sustancias pueden ser consideradas como una clase aparte de la de los hidruros salinos.

Los hidruros metálicos se caracterizan por poseer estructuras metálicas y son análogos a las aleaciones en muchas de sus propiedades. Son en verdad compuestos intersticiales y les falta la estequiometría asociada con la formación de verdaderos enlaces químicos.

El tipo de hidruro que forme un elemento depende de la electronegatividad de dicho elemento. Solamente los elementos que posean electronegatividades muy bajas (metales alcalinos, alcalinos térreos y posiblemente los lantánidos y actínidos) son agentes reductores suficientemente poderosos para transferir electrones al átomo de hidrógeno y con ello formar hidruros salinos. Por otra parte, sólo los elementos más electronegativos (no metales de los Grupos III, IV, V, VI y VII) comparten electrones con el hidrógeno para formar hidruros covalentes. Los demás elementos, por ejemplo los elementos de transición, solamente dan hidruros metálicos si es que presentan alguna tendencia a combinarse con el hidrógeno.

Se debe notar que, si bien la separación entre hidruros salinos y covalentes es nítida, las diferencias entre hidruros salinos y metálicos por una parte y de hidruros metálicos y covalentes, por la otra, son menos acusadas y pueden presentarse zonas de superposición bastante amplias.

3.11 El agua

El compuesto más abundante, en nuestro planeta, del cual forma parte el hidrógeno es el agua; que además es también el más importante para la vida.

Cannizzaro en 1860 estableció la fórmula del agua tal como la conocemos hoy (H_2O). Las principales características de esta molécula se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Dada la polaridad de los enlaces O-H y la geometría de la molécula, el agua presenta un momento dipolar elevado (1.87D).
2. La estructura de la molécula se puede visualizar si se supone que el enlace entre el átomo de oxígeno y los de hidrógeno se logra por solapamiento de orbitales $1s$ de los hidrógenos con híbridos sp^3 del átomo de oxígeno. Recuerde que el oxígeno posee dos pares de electrones libres que ocupan los dos orbitales híbridos que no se utilizan en el enlace. Esto lleva a una geometría molecular angular.
3. El agua es incolora, inodora e insípida con muchas propiedades físicas anómalas, por ejemplo: punto de fusión, punto de ebullición, tensión superficial, entalpía de vaporización (ΔH_{vap}), entalpía de fusión (ΔH_{fus}), la densidad del líquido a $4^\circ C$ es mayor que la densidad del sólido a la misma temperatura. Todas estas anomalías se explican si se tiene en cuenta el enlace por puente de hidrógeno del que hablaremos un poco más adelante.
4. El agua es mala conductora del calor y de la electricidad cuando es pura.
5. Es el solvente universal para todas las reacciones bioquímicas.

El agua se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza en sus tres estados de agregación, pasa por un notable ciclo de transformaciones (denominado **ciclo del agua** o **ciclo hidrológico**), el cual involucra: evaporación del agua de mares, lagos, ríos, etc., mediante el calor solar. Así se constituye el agua atmosférica al

estado vapor o como líquido suspendido en forma de nubes. Esta agua retorna a la tierra en forma de lluvia, nieve, granizo o rocío. El agua de lluvia es prácticamente pura pero a medida que se desplaza a través de la atmósfera disuelve gases, fundamentalmente O₂ y CO₂, arrastrando partículas de polvo y otras impurezas. El agua de lluvia puede infiltrarse a través del suelo (aguas subterráneas) o bien escurrir por la superficie (agua superficial). El agua superficial constituye, al estado líquido, los lagos, mares, océanos y al estado sólido la nieve y el hielo. En su curso pueden evaporarse, ser absorbida por vegetación y ser absorbida en el suelo.

El agua se desplaza por los poros del terreno (escurrimiento subterráneo) y puede aflorar formando vertientes o alimentando cursos de ríos. El agua subterránea al escurrir a través de las diferentes capas del terreno entra en contacto con sustancias orgánicas e inorgánicas y se va cargando de iones como resultado de su acción sobre las sales solubles (cloruros, nitratos, sulfatos, sodio, potasio, calcio, etc.) y algunas poco solubles como el carbonato de calcio.

¿Cómo el agua subterránea disuelve sales poco solubles como el carbonato de calcio? Se mencionó que el agua de lluvia en su trayecto a través de la atmósfera disuelve CO₂ gaseoso presente, al escurrir por los poros del terreno encuentra materia orgánica en descomposición y se carga de CO₂, producto de la descomposición de materia orgánica por acción de microorganismos presentes en el suelo. El CO₂ disuelto actúa sobre el CaCO₃ presente como piedra caliza, proceso representado por la siguiente ecuación



El agua subterránea tiene así sales disueltas en forma de bicarbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos de sodio, potasio, calcio, etc. De esta forma el agua natural contiene impurezas de índole diversa (dependiendo la calidad y cantidad de origen) tales como sólidos en suspensión o sustancias disueltas (gases y sólidos orgánicos e inorgánicos).

Siempre se dice que el agua es un recurso precioso y que no debe ser malgastado. Esto que aparentemente está en directa contradicción con lo que se dijo más arriba, respecto de la abundancia del agua, es sólo aparente pues la mayor proporción del agua (aproximadamente el 80%) está bajo dos formas que las hace no disponibles para el consumo humano: mares (agua salada) y casquetes polares (hielo). Solamente el 3% de las aproximadamente 10¹⁸ toneladas de agua del planeta, es pura. Esta cantidad depende, para su renovación, exclusivamente del ciclo hidrológico o ciclo del agua que básicamente consiste en evaporación y condensación del agua.

El consumo de agua puede clasificarse según los usos que se le dan de manera que, por ejemplo, 10% es doméstico (consumo humano, higiene, alimentación, etc.); 7% es industrial; 82% es para la agricultura y el porcentaje restante corresponde al sector de la energía.

Para tener una noción de lo que representan estos porcentajes recordemos que, por ejemplo en Europa el consumo doméstico corresponde a unos 230 litros por persona y por día; en la industria podemos mencionar que para la fabricación de un automóvil de cuatro puertas se consumen aproximadamente 0.5 millones de litros de agua. El uso en la agricultura es fundamentalmente para riego y por

ejemplo, para obtener una tonelada de algodón se requieren 11000 m³ de agua o que un zapallo común requiere 0.15 toneladas de agua para crecer y madurar.

Un cálculo pesimista estima que para fines del siglo XXI el consumo de agua excederá la capacidad de regeneración proporcionada por el ciclo hidrológico, por esto debe considerarse al agua como un recurso precioso y se deben buscar nuevas formas de almacenar y purificar el agua.

Una de las fuentes obvias para la provisión de agua la constituyen los mares. Para ello se han desarrollado diversos métodos que permiten potabilizar el agua marina entre los que podemos mencionar los siguientes:

1. Destilación "flash" (destilación en vacío)
2. Electrodialisis
3. Congelamiento
4. Intercambio iónico
5. Osmosis inversa

Algunos de estos métodos, como el de ósmosis inversa, están actualmente en uso en el Golfo Pérsico y constituyen la única provisión de agua potable para las poblaciones de la región.

El método tradicional para potabilizar el agua de un río requiere una serie de pasos que pueden resumirse de la siguiente manera:

1. Filtrado
2. Aireación
3. Floculación
4. Sedimentación
5. Filtración (carbón y arena)
6. Desinfección

En el primer paso se realiza una separación de las impurezas más groseras y que fácilmente son retenidas en filtros. La aireación es necesaria para eliminar cierto tipo de microorganismos. El proceso de floculación consiste en el agregado de una sustancia coloidal que, por sus propiedades superficiales, permite que se adhieran muchas impurezas a la superficie del coloide y de esta manera ser arrastrados, en un paso posterior, por decantación o sedimentación, al fondo de las piletas construidas a tal fin. Libre de muchos de los contaminantes, la mayoría visibles a simple vista, el agua es ahora filtrada a través de filtros más "finos" que son capaces de retener impurezas más pequeñas. Estos filtros se construyen a base de arena y otros son de carbón. En este momento el agua es incolora y aparentemente limpia y apta para el consumo, sin embargo aún contiene los contaminantes de naturaleza biológica que resultan ser los más peligrosos. Para ello se realiza el último paso que consiste en la desinfección.

La desinfección es un proceso por el cual se elimina todo tipo de contaminante de origen biológico y para ello, el método tradicional consiste en hacer burbujear cloro en el agua a desinfectar. El cloro es un desinfectante muy poderoso y ha sido y es utilizado en todo el mundo para el tratamiento del agua. Dependiendo del grado de contaminación del agua se determina la cantidad de cloro que debe utilizarse lo que a veces, por ser muy grande, le confiere olor y sabor al agua que

sale de la canilla (en realidad no es el cloro sino productos de su reacción con compuestos de tipo fenólicos los responsables de esto).

Dado que el cloro es además un gas tóxico y contaminante de la atmósfera se ha ensayado reemplazarlo con otro gas con un poder desinfectante mayor como es el ozono (O₃). El ozono es un alótropo del oxígeno y su molécula es poco estable por lo que reacciona muy fácilmente produciendo especies muy reactivas denominadas radicales (un *radical* es una especie que contiene un electrón desapareado). Estos radicales atacan a la materia orgánica produciendo una serie de reacciones complejas que conducen a la destrucción total de la misma y dejando el agua libre de la contaminación de origen biológico.

Hoy en día se están estudiando otros procesos que podemos agrupar bajo el nombre de procesos *fotoquímicos* para tratamientos de aguas. En este tipo de procesos se producen reacciones químicas en las cuales la luz juega un papel importante. Resta aún mucho trabajo antes que estos métodos puedan ser utilizados masivamente.

Para medir el grado de contaminación del agua se utiliza el denominado índice de *demanda biológica* (**BOD**, según sus siglas en inglés). De acuerdo con una técnica perfectamente definida se determina la cantidad de oxígeno que puede reaccionar con la materia orgánica contenida en la muestra de agua que se está analizando y según el valor obtenido se clasifica la muestra. A modo de ejemplo se muestra en la tabla siguiente los valores límites para cada clasificación.

BOD [mg.dm ⁻³]	significado
<30	no contaminada
30 - 80	contaminada
>80	muy contaminada

Para tener una noción de la importancia de contar con agua potable para que una población pueda desarrollarse sin mayores problemas de salud recordemos que la Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que el 80% de las enfermedades se transmiten por el agua contaminada. Como ejemplo podemos mencionar enfermedades tales como: Tracoma que es endémica en Etiopía. En charcas de agua contaminada se desarrolla la mosca del caballo que a su vez es portadora del microorganismo responsable de la enfermedad; estas moscas son atraídas por la humedad de los ojos de las personas. En condiciones normales una persona puede espantarse las moscas de manera que no se llegan a posar sobre uno, sin embargo y debido al elevado grado de desnutrición de los niños, éstos no tienen fuerzas para espantar a las moscas las que libremente se posan en los ojos depositando los microorganismos. El resultado es lamentable pues esta enfermedad termina con la ceguera del enfermo. Otras enfermedades transmitidas a través del agua contaminada son el cólera, tifus, dengue, y otras derivadas de la presencia en exceso o en defecto de determinados iones inorgánicos (flúoruro, nitratos, nitritos, etc.).

Entre los contaminantes más comunes y peligrosos que se encuentran en el agua se pueden mencionar:

- DDT y otros herbicidas e insecticidas
- Petróleo
- Lluvia ácida
- Térmica

De todos ellos solamente comentaremos ahora el último punto, los demás serán vistos en distintos capítulos en los que estudiaremos los compuestos involucrados en cada uno.

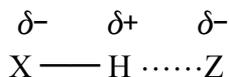
Como toda actividad humana, la producción de energía tiene un cierto impacto sobre el ambiente y puede representar un riesgo para la salud. Estos efectos serán particularmente importantes por el hecho de que el sector energético representa un gran porcentaje de la vida económica y además porque se halla concentrada en un número relativamente pequeño de usinas de gran potencia.

Cuando se habla de polución conviene distinguir entre el régimen normal de funcionamiento y las circunstancias excepcionales que se combinan para desembocar en una catástrofe. El límite entre ambas situaciones que es bien difuso depende, al mismo tiempo, de la importancia de sus efectos, las implicaciones sobre la población en su conjunto y los impactos a mediano y largo plazo.

Sabemos que para obtener energía mecánica a partir de una fuente de calor es necesario calentar el medio, sea el agua de un río, lago, mar o la atmósfera misma. Por ejemplo una central nuclear que produce 1 GW a circuito abierto consume unos 50 m³/s de agua la que es devuelta a su fuente a unos 10° C por encima de la temperatura a la que fue captada. Este problema también está presente en las usinas térmicas clásicas. Si el agua de entrada está a 20° C la de salida estará a unos 30° C, el efecto no parece serio a menos que se considere que, por ejemplo, los salmones mueren si la temperatura del agua alcanza los 26° C; que a esas temperaturas se desarrolla otra flora acuática y que la capacidad de autodepuración del sistema es deprimida fuertemente. Aún en las centrales hidroeléctricas está presente este fenómeno aunque en menor escala.

3.12 Enlace por puente de hidrógeno y propiedades anómalas del agua

La mayoría de los compuestos que presentan átomos de hidrógeno unidos a los elementos más electronegativos presentan propiedades anormales que pueden explicarse si se acepta que el átomo de hidrógeno combinado posee una pequeña afinidad hacia otros átomos electronegativos. Este tipo de unión de segundo orden, relativamente débil, se conoce con el nombre de enlace o unión por *puente de hidrógeno*. Este tipo de unión puede simbolizarse mediante el siguiente esquema:



en general el átomo Z, que pertenece a otra molécula, posee un par de electrones libres. Este tipo de unión se traduce en una asociación de las moléculas involucradas con lo cual se producen alteraciones en las propiedades físicas de dichas moléculas.

Hay muchos hechos experimentales que confirman la existencia de este tipo de asociaciones por puentes de hidrógeno que permiten explicar las propiedades anómalas de sustancias como el agua, amoníaco, alcoholes y fenoles, entre otros compuestos.

El origen del enlace por puente de hidrógeno es muy probable que sea electrostático pues este tipo de asociación se da con elementos fuertemente

electronegativos. La fortaleza de este enlace aumenta, en general, al aumentar la electronegatividad de los átomos que están unidos por puentes de hidrógeno. El tamaño de los átomos involucrados también tiene influencia pues este tipo de enlace es notoriamente mayor en los casos del flúor, oxígeno y nitrógeno. En determinados casos se forman los enlaces de hidrógeno entre carbono y oxígeno y entre carbono y nitrógeno; en tales casos, sin embargo, el átomo de carbono está siempre unido a un grupo fuertemente electronegativo.

Dependiendo de las electronegatividades de los elementos involucrados la energía del enlace por puente de hidrógeno varía, en general, entre 8 y 32 kJ/mol. Por ejemplo, en el agua se estima que la energía del enlace por puente de hidrógeno es de aproximadamente 20 kJ/mol y en el fluoruro de hidrógeno, valor más alto conocido, es de 113 kJ/mol.

Si bien, en general estas energías son bajas en comparación con las energías de enlace habituales, son lo suficientemente importantes como para alterar los puntos de fusión y ebullición y los calores de vaporización de compuestos como el agua, fluoruro de hidrógeno, amoníaco, etc. En la Figura 3-1 se muestran los puntos de ebullición de una serie de compuestos en función de los pesos moleculares de dichas sustancias. La tendencia general es que a mayor peso molecular corresponde una mayor temperatura de ebullición.

En la Figura 3-1 se observa claramente la influencia de los enlaces por puentes de hidrógeno en la temperatura de ebullición de los compuestos más livianos en las series HX, H₂X y H₃X que corresponden a: HF; H₂S y H₃N.

El hecho de que el agua sea líquida en las mismas condiciones en que el sulfuro de hidrógeno es un gas, es un ejemplo de estas propiedades anómalas. En el caso del fluoruro de hidrógeno los enlaces por puente de hidrógeno son tan fuertes que las asociaciones persisten aún en fase gaseosa.

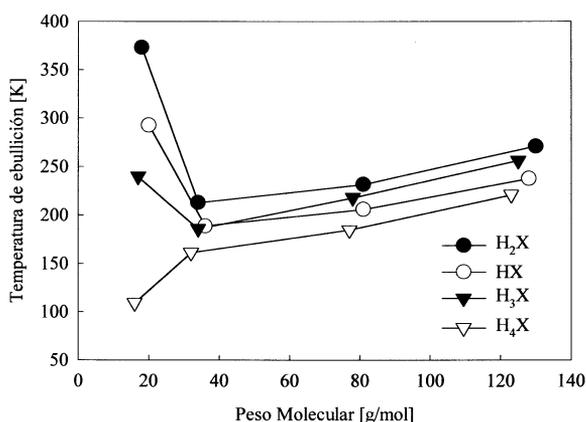


FIGURA 3-1: Temperatura de ebullición en función del peso molecular para distintos compuestos binarios del hidrógeno

En el hielo cada átomo de oxígeno está rodeado por otros cuatro con un átomo de hidrógeno como unión entre cada par. Así cada átomo de oxígeno toma parte en la formación de dos enlaces por puente de hidrógeno y el cristal de hielo en su conjunto, puede considerarse como una molécula. En la Figura 3-2 se muestra la estructura del hielo:

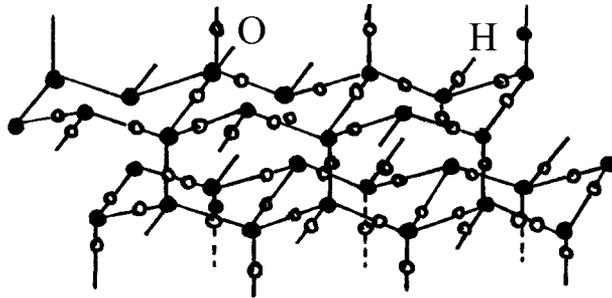


FIGURA 3-2: Representación de la estructura del hielo. ●: O; ○: H

En el agua líquida persiste esta situación aunque en menor grado y al aumentar la temperatura el grado de asociación disminuye rápidamente llegando a que el vapor esté formado por moléculas simples. En la Figura 3-2 puede notarse que la estructura del hielo es bastante abierta de donde se explica que tenga una densidad menor que el agua líquida. Este hecho tiene gran importancia para la vida en nuestro planeta pues significa que el hielo flota sobre el agua evitando que las masas de agua del planeta se congelen y al mismo tiempo la capa de hielo en la superficie sirve de aislante térmico permitiendo que la temperatura no descienda demasiado, protegiendo a las especies que habitan en el agua.

Otra propiedad anómala del agua, vinculada con los enlaces por puente de hidrógeno es su elevada entalpía de vaporización. Esto permite que el agua por medio de la evaporación y condensación contribuya a moderar los cambios de temperatura que de otra manera se producirían en el planeta.

Otro ejemplo de enlaces por puente de hidrógeno se encuentra en las proteínas que constituyen la albúmina (clara) del huevo; en efecto, cuando se eleva la temperatura los enlaces por puente de hidrógeno se rompen lo que provoca que las proteínas coagulen.

MURAL DE LA CIENCIA

Las actividades científicas como las tecnológicas contribuyen de forma auténtica y significativa al desarrollo del conocimiento.

UN CORAZON QUE FUNCIONA CON LITIO

El marcapasos es un milagro de la ciencia moderna que muchos tomamos como algo común y corriente excepto aquellas personas cuya vida depende de ellos. Los marcapasos operan con energía eléctrica provista por una pila y las expectativas puestas en ellas son muy grandes dado que la vida de la persona que usa el marcapasos depende de ellas. Estas pilas deben funcionar las 24 horas del día sin descanso. De esta forma, muchas personas agregan años a sus vidas con un corazón que late al ritmo de las reacciones químicas que ocurren en las pilas que alimentan su marcapasos.

Las pilas de los marcapasos tienen que cumplir con requerimientos muy específicos debido a que están implantadas dentro del cuerpo humano. Ellas deben ser resistentes, a prueba de fugas, tener una larga vida útil, peso mínimo y, por supuesto, no ser tóxicas. Las primeras pilas utilizadas en los marcapasos tenían una vida útil promedio de dos años lo que obligaba al paciente a sufrir periódicas operaciones quirúrgicas para su reemplazo; todo esto se traducía en un aumento del riesgo de vida para el paciente como así también un stress excesivo.

Los químicos comenzaron a estudiar este problema y los esfuerzos en electroquímica condujeron al descubrimiento del litio que presentaba grandes posibilidades como material para la construcción de nuevas pilas de larga duración. Desgraciadamente el litio es un metal muy reactivo, se quema en el aire y reacciona con el agua para producir hidrógeno que se inflama por el calor desprendido en la misma reacción química. Si el litio iba a ser usado en nuevas pilas era necesario descubrir nuevos electrolitos que no tuvieran agua.

Los electrolitos son sustancias que se disuelven en agua para formar soluciones conductoras.

Al disolverse generan iones que son las partículas encargadas de transportar la electricidad a través de una solución.

Las pilas convencionales que generan electricidad por medio del cinc y el óxido de mercurio necesitan de electrolitos en medio acuoso para poder funcionar. Por lo tanto, el problema, para los químicos quedó bien definido, se debía diseñar una pila que no requiriera del agua.

Investigaciones intensas se realizaron probando nuevos solventes y nuevos materiales que fueran adecuados para su uso en pilas de alta energía y larga vida. Estas investigaciones condujeron al descubrimiento de un electrolito sólido adecuado para el uso del litio. Este electrolito sólido es el yodo de manera que así nació la pila de yodo - litio con amplias aplicaciones en medicina. Estas pilas, que actualmente están en uso, tienen una duración de 10 años. Los beneficios para quienes deben depender de un marcapasos para vivir son incalculables.

La pila de yodo - litio no es el final de la historia. Solamente es una mejora con respecto a sus predecesores y muy útil en los marcapasos pero no posee potencia lo suficientemente grande como para ser de utilidad en otras aplicaciones.

En el horizonte se ve la necesidad de nuevas pilas o baterías de gran potencia para su uso en otros órganos implantables en el cuerpo humano como riñones y corazones artificiales. Ya sabemos que la respuesta a este problema se debe buscar en la investigación científica. Esto ha funcionado bien en el pasado y lo hará, sin lugar a dudas, en el futuro.

4. ELEMENTOS DE LOS GRUPOS 1 y 2 (I y II)

I		II												
Li	Be													
Na	Mg													
K	Ca													
Rb	Sr													
Cs	Ba													
Fr	Ra													

Muchos de estos elementos se utilizan en compuestos que se emplean como aditivos para alimentos. Los aditivos cumplen variadas funciones: conservantes y antioxidantes; aditivos para mejorar la textura, aroma, apariencia y sabor. Entre ellos, los más simples son: NaCl, Na₂SO₃, NaNO₂, NaNO₃. El primero de ellos es la, por todos conocida, sal de mesa, mientras que los tres últimos, menos conocidos, se agregan para prevenir el crecimiento de microorganismos.

De los elementos de este grupo solamente el Fr y el Ra son radiactivos.

4.1 Estructura electrónica

	Conf. Electrónica	1° Potencial ióniz. EV	Radio atómico (aumenta)	Pto fusión y ebullición (aumenta)
Li	2s ¹	5.40	↓	↓
Na	3s ¹	5.14		
K	4s ¹	4.34		
Rb	5s ¹	4.17		
Cs	6s ¹	3.89		
Fr	7s ¹			
Be	2s ²	9.32	↓	↓
Mg	3s ²	7.64		
Ca	4s ²	6.11		
Sr	5s ²	5.69		
Ba	6s ²	5.21		
Ra	7s ²	5.27		

Todos los elementos tienen 1 o 2 electrones de valencia ubicados en orbitales s y pueden producir iones del tipo: M⁺ (los del Grupo I o metales alcalinos) y M²⁺ (los del Grupo II o metales alcalino-térreos).

Como son electropositivos y muy reactivos no aparecen en estado nativo. Es decir tienen tendencia a perder electrones, y en combinaciones químicas, este electrón es transferido fácilmente dando origen a compuestos predominantemente iónicos que existen como sólidos a temperatura ambiente y presión normal y sus estructuras cristalinas son típicas redes metálicas.

El Cs y el Fr presentan los puntos de fusión más bajos y podría considerárselos como líquidos a temperatura ambiente.

4.2 Propiedades físicas

Los elementos del Grupo I son metales blandos y flotan en el agua mientras reaccionan. En cambio, los elementos del Grupo II son más duros y presentan densidades mayores.

Los puntos de fusión y ebullición de los elementos de ambos grupos son bajos porque los enlaces metálicos de sus sólidos son débiles. Esto se debe a que el enlace metálico se forma por solapamiento de orbitales atómicos para dar orbitales deslocalizados poco eficientes.

La fuerza del enlace metálico es proporcional al número de electrones deslocalizados que aporta cada átomo de la red e inversamente proporcional al radio del átomo en la red (radio metálico):

$$\text{fuerza de enlace metálico} \propto \frac{n^{\circ} e^{-} \text{ deslocalizados/átomo}}{\text{radio metálico}}$$

Esta relación es baja para los elementos del Grupo I y aún menor para el Grupo II. Dentro de cada grupo el numerador es constante y dado que el radio aumenta a medida que se desciende en el grupo, la fuerza del enlace metálico disminuye a medida que aumenta el peso atómico del elemento.

4.3 Reactividad química

Son altamente reactivos y esta reactividad aumenta con el n° atómico.

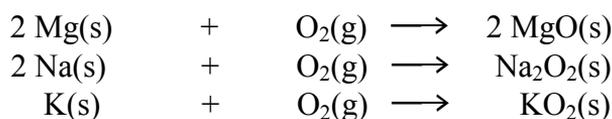
Como dijimos antes, estos elementos pueden producir iones perdiendo un electrón, Grupo I, y dos electrones, Grupo II; por lo que la química de estos elementos se limita a dos estados de oxidación: +I y +II. Estos elementos son agentes reductores poderosos pero no se los puede emplear en medio acuoso porque reaccionan vigorosamente con el agua tal como veremos más adelante.

4.4 Reacciones con oxígeno

Todos los metales recién cortados presentan superficies brillantes y pulidas pero rápidamente se oxidan de acuerdo a su elevada reactividad. En el caso del Be y Mg se produce una capa de óxido protectora que evita que la oxidación continúe; sobre este tema volveremos más adelante. Todos los elementos se queman en presencia de oxígeno (O₂) para dar distintos óxidos. Estos óxidos pueden clasificarse según la forma en que se encuentra el oxígeno en ellos. En efecto, el oxígeno es capaz de producir iones óxido (O²⁻), peróxido (O₂²⁻) y superóxido (O₂⁻). En la tabla siguiente se listan los elementos de cada grupo y los tipos de óxido que producen por reacción con el oxígeno.

óxido (O ²⁻)	peróxido (O ₂ ²⁻)	Superóxido (O ₂ ⁻)
Li + Grupo II	Na y Ba	K, Rb y Cs

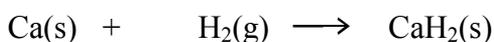
Las reacciones químicas generales, que caracterizan la oxidación de estos elementos son las siguientes:



Por otros métodos, que serán discutidos más adelante, se pueden obtener los óxidos normales de todos los elementos. Un caso único lo representa el berilio (Be) pues no produce el peróxido ni el superóxido. Tampoco el magnesio (Mg) y el litio (Li) producen los superóxidos correspondientes.

4.5 Reacción con hidrógeno

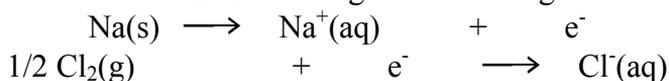
Excepto el Be todos los demás se combinan con el hidrógeno a temperaturas entre 573 K y 973 K para formar hidruros según la reacción general:



Las características y propiedades de los hidruros ya han sido presentadas en el capítulo 3 por lo que no volveremos a repetirlas aquí.

4.6 Reacción con halógenos (Grupo VII)

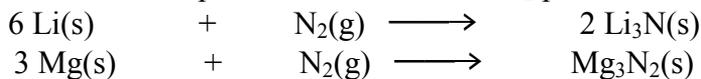
Todos reaccionan con los halógenos por calentamiento a través de una reacción en la cual el halógeno se reduce. La reacción general es la siguiente:



En general se puede establecer que la reactividad de estos elementos aumenta hacia abajo en cada grupo.

4.7 Reacción con nitrógeno

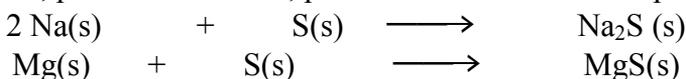
El Li y los elementos del Grupo II reaccionan con el N₂ para dar nitruros:



Los restantes elementos del Grupo I no reaccionan con el nitrógeno.

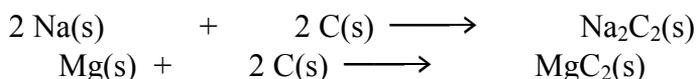
4.8 Reacción con azufre

Todos reaccionan, por calentamiento, para dar los sulfuros correspondientes:

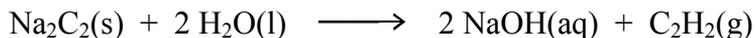


4.9 Reacción con carbono

El Li, Na y los elementos del Grupo II dan carburos iónicos o salinos llamados carburos acetilénicos (H-C≡C-H) pues cuando se los disuelve en agua se descomponen produciendo acetileno. Las reacciones generales de formación de los carburos son las siguientes:



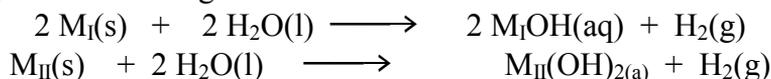
y la reacción típica de descomposición de un carburo acetilénico por reacción con el agua es:



Una descripción más detallada de los carburos se realiza en el Capítulo 6.

4.10 Reacciones con agua y ácidos

Todos reaccionan con el agua produciendo hidrógeno y los correspondientes hidróxidos, las reacciones generales son:



donde M_I representa un elemento del Grupo I y M_{II} un elemento del Grupo II.

La comparación de las reacciones de los distintos elementos permite establecer que la reactividad de los elementos del Grupo I es mayor que la de los del Grupo II.

Todos los elementos del Grupo I reaccionan explosivamente con ácidos diluidos y concentrados a través de la reacción general que sigue:

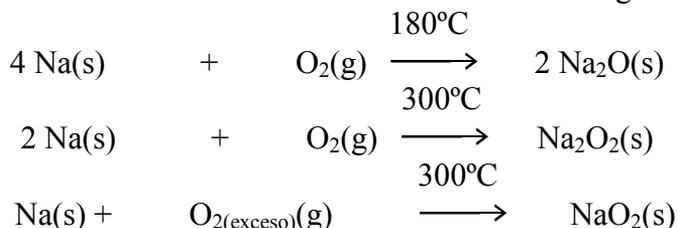


Por este motivo se deben extremar las precauciones cuando se trabaja con estos elementos para evitar que entren en contacto con el agua. Debido a que reaccionan con el oxígeno del aire es que se los guarda en recipientes cerrados y el metal cubierto por algún solvente orgánico.

El carácter explosivo de la reacción se debe a que es fuertemente exotérmica de manera que la temperatura alcanzada es suficiente para inflamar el hidrógeno que se produce.

4.11 Oxidos

Vimos que estos elementos reaccionan con el oxígeno para dar distintos óxidos, en algunos casos los óxidos normales, en otros los peróxidos y en algunos los superóxidos; sin embargo, si se controlan las condiciones en que se realiza la reacción es posible obtener uno u otro tal como muestran los siguientes ejemplos:



Tal como anticipamos, los óxidos normales del Grupo II se pueden preparar por otros métodos. Entre ellos se encuentra la descomposición térmica de los carbonatos o nitratos:



donde con el símbolo ϕ indicamos que es necesario el calentamiento para que la reacción se produzca.

En cuanto al aspecto físico de estos óxidos podemos decir que el óxido normal siempre es de color blanco; los peróxidos son de color blanco ligeramente coloreado y los superóxidos son altamente coloreados. El color de los superóxidos se debe a transiciones electrónicas cuya energía corresponde a la región del visible presentando también una intensidad elevada.

En cuanto a las propiedades químicas se puede decir que todos son básicos tal como se muestra en la reacción siguiente usando al sodio como ejemplo:



La basicidad de los óxidos de los elementos del Grupo I es mayor que la de los elementos del Grupo II.

Los peróxidos y superóxidos reaccionan con el ácido clorhídrico para dar agua oxigenada según las reacciones generales siguientes:



Tanto los peróxidos como los superóxidos son fuertes agentes oxidantes, propiedad que podemos ejemplificar con la reacción siguiente en la cual el ión Cr^{3+} es oxidado a cromato (Cr^{6+}):



4.12 Sales

Las sales del Grupo I tienen mayor carácter iónico que las del Grupo II aunque siempre es menor que el 100%. El grado de carácter covalente depende de la capacidad del catión para polarizar el anión. El *poder polarizante* es proporcional al cociente entre la carga del ión y el radio del mismo. Por lo tanto, al descender en cualquiera de los grupos, es decir, al aumentar el peso atómico del elemento, el poder polarizante disminuye porque la carga es la misma y el radio del ión aumenta.

Como regla general se puede enunciar que las sales de Na y K son incoloras a menos que el anión sea coloreado (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, etc.).

4.13 Estabilidad térmica de oxo-compuestos

Se entiende por estabilidad térmica la capacidad de permanecer inalterado que presenta un compuesto frente al calentamiento. En algunos casos, esta estabilidad es total y es posible fundir el sólido y evaporarlo; en otros, antes de llegar al punto de fusión o a esa temperatura, el sólido se descompone en cuyo caso se dice que no es térmicamente estable. Cuanto menor sea la temperatura de descomposición menos estable es el compuesto.

La estabilidad térmica depende del poder polarizante del catión; a mayor carácter covalente (mayor poder polarizante del catión) le corresponde una menor estabilidad térmica. Como los elementos del Grupo I tienen poca carga (+1) y gran tamaño su poder polarizante es bajo lo que explica su relativa estabilidad.

En cambio, los elementos del Grupo II son menos estables pues el poder polarizante de estos cationes es mayor. En general se verifica que la estabilidad del óxido es mayor que la del carbonato que a su vez es mayor que la del nitrato. Tanto el carbonato como el nitrato se descomponen para producir el óxido que es más estable.

Los carbonatos de Na, K, Rb y Sr son térmicamente estables. El resto se descompone para dar el óxido correspondiente y dióxido de carbono.

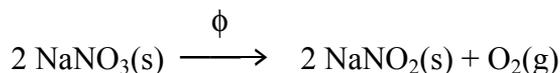
El Li y los elementos del Grupo II no forman el carbonato ácido sólido aunque sí existen en solución. Estas soluciones se descomponen al calentarlas para dar el carbonato correspondiente.

Los carbonatos ácidos sólidos se descomponen entre 373 K y 573 K según la reacción general:



Los nitratos (NO_3^-) de los elementos de estos grupos se descomponen, por calentamiento, según los siguientes esquemas de reacción:

- la reacción de los elementos del Grupo I excepto el Li se pueden representar por la siguiente:



- la descomposición de los nitratos de los elementos del Grupo II se pueden representar mediante la siguiente reacción:

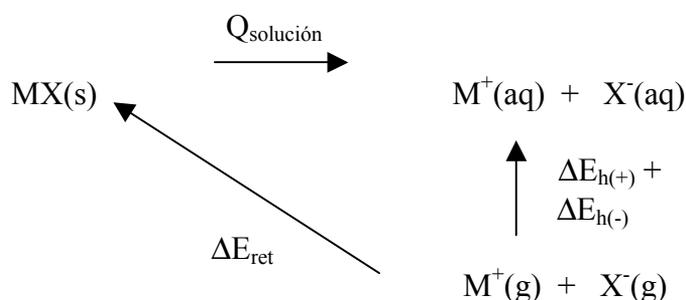


4.14 Solubilidad de las sales en agua

La solubilidad de las sales en las que participan estos elementos se puede sistematizar de la siguiente manera:

- ◆ Todas las sales del Grupo I son solubles, salvo el LiF
- ◆ Las sales del Grupo II con aniones de carga -1 son solubles, salvo F^- y HO^-
- ◆ Las sales del Grupo II con aniones de carga -2 son insolubles, salvo Mg y Ca

Si se recurre a un ciclo de Born-Haber podremos explicar estos hechos basándonos en las energías de red y de hidratación de los iones involucrados. La energía de red es la energía puesta en juego cuando un mol de sal sólida se forma a partir de los correspondientes iones en fase gaseosa y la energía de hidratación es la energía puesta en juego cuando un mol de iones se rodea de moléculas de solvente (en nuestro caso particular, el solvente es el agua). En estas condiciones el ciclo que podemos construir tiene la forma general siguiente para el caso de una sal cualquiera MX que está formada por cationes M^+ y aniones X^- :



donde ΔE_{ret} es la energía reticular de la sal; $\Delta H_{h(+)}$ y $\Delta H_{h(-)}$ son las energías de hidratación de los cationes y aniones liberados en el proceso de disolución de la sal.

El balance de energía que corresponde al ciclo que acabamos de diseñar es:

$$Q_{\text{solución}} = -\Delta E_{\text{ret}} + \Delta E_{h(+)} + \Delta E_{h(-)}$$

dato que la energía de red es siempre una cantidad negativa (proceso exotérmico) para que la entalpía de solución sea negativa y por lo tanto la disolución se acompañe de una liberación de calor, se debe verificar que:

$$\Delta E_{h(+)} + \Delta E_{h(-)} > -\Delta E_{\text{ret}}$$

Por lo tanto si $\Delta E_{\text{ret}} > \Sigma \Delta E_h$ la sal será insoluble y si $\Delta E_{\text{ret}} < \Sigma \Delta E_h$ la sal será soluble. En general se puede decir que cuanto más negativo sea $Q_{\text{solución}}$ más soluble será la sal.

En las tablas siguientes se presentan algunos valores de $Q_{\text{solución}}$ calculados de la manera que acabamos de describir junto con los datos necesarios para realizar el cálculo.

Compuesto	ΔE_{ret} [kJ/mol]	$Q_{\text{solución}}$ [kJ/mol]
LiF	-1029	68
CaF ₂	-2632	-589
LiCl	-849	-21
CaCl ₂	-2223	-4

Íon	ΔE_h [kJ/mol]
F ⁻	-450
Ca ²⁺	-1593
Li ⁺	-511
Cl ⁻	-317

4.15 Propiedades anórmalas de Li y Be

A lo largo de todo el estudio que haremos de los elementos de la Tabla Periódica encontraremos que los elementos denominados "cabeza de grupo" presentan algunas propiedades que pueden considerarse como anormales pues no se corresponden con las del resto de los elementos del grupo.

En el caso particular de los Grupos I y II, los elementos Li y Be presentan algunas propiedades anormales que pueden explicarse basándose en las elevadas energías de ionización que presentan estos dos elementos en conjunción con sus pequeños radios iónicos. Estos dos hechos explican el carácter covalente más

marcado de sus compuestos, en contraste con el resto de los elementos de ambos grupos.

Algunas de estas propiedades ya las hemos mencionado antes pero conviene resumirlas aquí:

Li:

1. Es el único en su grupo que da el óxido normal por reacción directa con O₂
2. Es el único que se combina con N₂ directamente

Be:

1. No da hidruro con el H₂ a diferencia del resto de los elementos del Grupo II
2. Su óxido e hidróxido son anfóteros

4.16 Similitudes diagonales

Los elementos cabeza de grupo también presentan algunas propiedades semejantes a la de sus vecinos ubicados en diagonal en la Tabla Periódica, de allí el nombre de propiedades diagonales. Estas propiedades comunes son el producto de las variaciones de la carga nuclear y el tamaño de los iones, entre otras.

Para el caso del Li y el Be encontramos algunas propiedades comunes entre los pares Li-Mg y Be-Al las que resumimos como sigue:

Li-Mg:

- El magnesio da el óxido normal por reacción directa con el oxígeno:
$$2 \text{Mg} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{MgO}$$
- El Mg da el nitruro por reacción directa al igual que el Li.
- Los haluros de Mg (MgX₂) son covalentes
- Los oxo-compuestos (HO⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻) son térmicamente inestables

Be-Al:

- El Aluminio se pasiva con ácidos
- Todos los haluros, salvo el F⁻, son covalentes en su forma sólida
- El óxido e hidróxido de Al son anfóteros
- No existe el carbonato de Al

4.17 Abundancia

Todos los elementos de estos grupos no aparecen al estado nativo por ser muy reactivos y en general son abundantes con excepción del radio (Ra).

Los minerales en los que se encuentran varían en cuanto a su abundancia y distribución geográfica en el planeta.

El Na y el K son muy abundantes en la corteza terrestre, en la que existen grandes depósitos de sal común NaCl y de carnalita KCl. MgCl₂.6H₂O. Tanto el sodio, como el potasio son de gran importancia fisiológica en el organismo humanos, animales y plantas.

El Li, Rb y Cs son menos abundantes y se presentan en algunos silicatos minerales.

Mg, Ca, Sr y Ba están presentes en grandes cantidades en minerales y en el mar: depósitos de caliza, CaCO₃, dolomita CaCO₃, MgCO₃ y carnalita KCl. MgCl₂.6H₂O.

En la tabla siguiente se muestran algunos de los minerales más importantes que contienen algunos de los elementos de los grupos I y II.

Elemento	mineral	fórmula
Li	espodumeno	AlLi(SiO ₃) ₂
Na	nitro de chile criolita sal de roca	NaNO ₃ Na ₃ AlF ₆ NaCl
K	silvita nitrato	KCl KNO ₃
Be	berilo	Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₆
Mg	magnesita dolomita	MgCO ₃ MgCO ₃ ·CaCO ₃
Ca	gipsita fluorita	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaF ₂
Sr	celestita	SrSO ₄
Ba	barita witerita	BaSO ₄ BaCO ₃

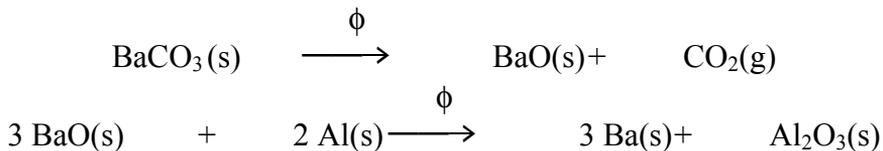
4.18 Obtención de los elementos al estado tipo

Los métodos de aplicación para la preparación de los elementos del Grupo I están determinados por algunas características, que acabamos de ver, y que podemos resumir como sigue:

- Son muy reductores por lo que no se los puede extraer de los óxidos por reducción.
- Son muy electropositivos y por lo tanto no son desplazados en solución por otros metales.
- La electrólisis de soluciones acuosas que los contienen producen el hidróxido correspondiente.

Debido a estas características solamente queda como método general de obtención de los elementos del Grupo I el de la electrólisis de sus sales fundidas (en general los halogenuros).

Para los elementos del Grupo II vale lo mismo que para los del Grupo I con las excepciones del Ba y Sr que pueden ser obtenidos por reducción de sus óxidos con aluminio o por descomposición de sus carbonatos. Las reacciones generales, utilizando al bario como ejemplo, son las siguientes:



A continuación se describirán algunos métodos que se utilizan en la industria para la obtención de algunos de estos elementos. Comenzaremos con el sodio y el método denominado Proceso Downs que utiliza ClNa como materia prima. La cuba electrolítica empleada se muestra en la Figura 4-1.

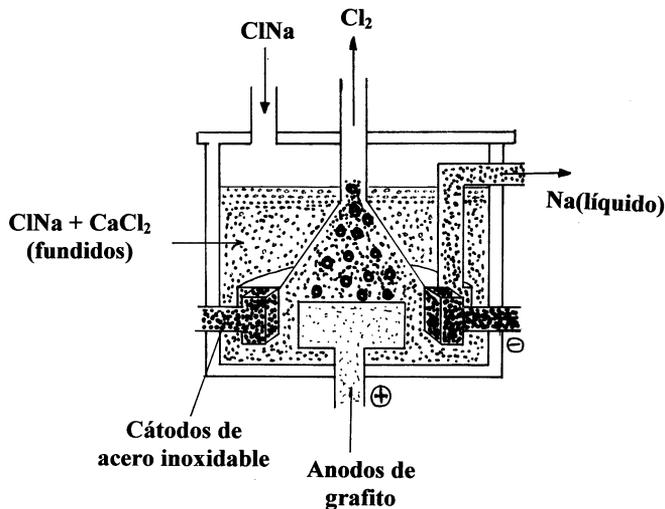
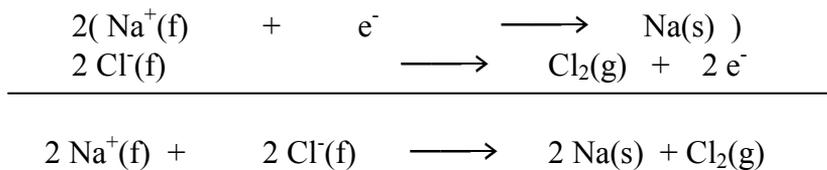
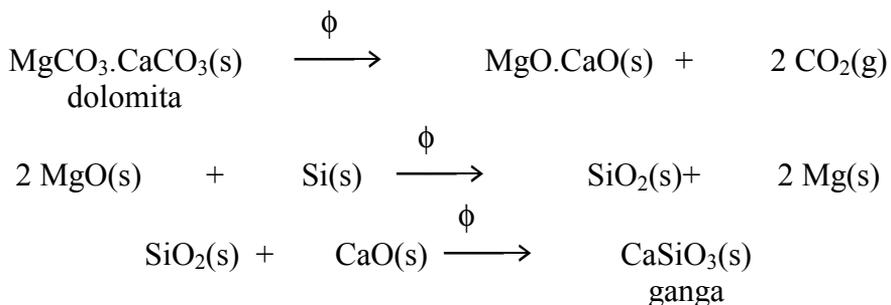


FIGURA 4-1: Esquema de la cuba electrolítica empleada en el proceso Downs.

Las hemireacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo y la reacción total son las siguientes:



El magnesio se obtiene, a partir de la dolomita, por el proceso Pidgeon. Este proceso consiste en una primera etapa en la cual la dolomita es calcinada para descomponer los carbonatos de magnesio y calcio que componen el mineral. En el segundo paso, se hace reaccionar la mezcla de óxidos con silicio (Si) que actúa como reductor. El dióxido de silicio producido reacciona a su vez con el óxido de calcio para producir un silicato de calcio que constituye la "ganga" del proceso. Las reacciones químicas correspondientes son las siguientes:



El magnesio también puede obtenerse del agua de mar utilizando un proceso en tres etapas: -precipitación del hidróxido, -conversión a cloruro de magnesio, -evaporación y -secado con posterior electrólisis de la sal fundida. Las reacciones correspondientes a cada etapa son las que se indican a continuación:

1.-Precipitación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con $\text{Ca}(\text{OH})_2$



2.-Obtención del Cl_2Mg

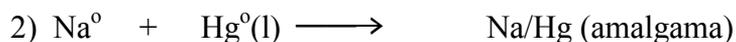
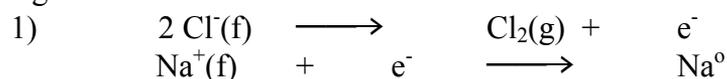


3.-Evaporación y secado del MgCl_2 y posterior electrólisis.

4.19 Obtención de algunos productos importantes

Uno de los compuestos de sodio más importantes es el hidróxido que puede obtenerse por el método electrolítico de Castner - Kellner. El dispositivo utilizado se muestra en la Figura 4-2.

La materia prima es el cloruro de sodio que se introduce en la cuba electrolítica como solución saturada (salmuera). El sodio producido se amalgama con el mercurio que constituye el cátodo. La amalgama líquida así formada se retira de la cuba y se trata con agua lo que produce el hidróxido de sodio, hidrógeno y se recupera el mercurio. Las reacciones químicas correspondientes son las siguientes:



Otro compuesto importante del que forma parte el sodio es el carbonato de sodio (CO_3Na_2) mejor conocido como soda Solvay pues se lo obtiene por un proceso patentado por los hermanos Solvay en Bélgica y que dio origen a la Compañía Solvay. Este es un proceso continuo que utiliza dióxido de carbono, amoníaco y cloruro de sodio como materias primas. En la Figura 4-3 se representa un esquema del reactor que se utiliza en este proceso.

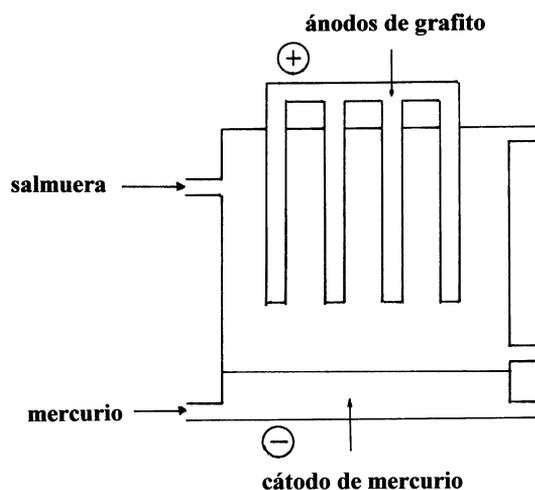
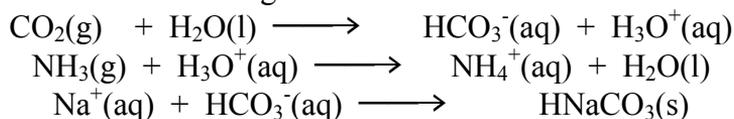
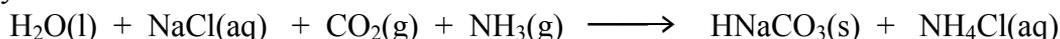


FIGURA 4-2: Esquema de la cuba electrolítica empleada en el método de Castner-Kellner para la obtención de hidróxido de sodio.

El dióxido de carbono (CO₂) se inyecta desde abajo, la salmuera saturada con NH₃ desde arriba de manera que se incrementa el contacto entre los reactivos. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



y la reacción total es:



Luego el CO₃HNa se descompone por calentamiento:



Lo interesante del proceso es que tanto el CO₂ como el NH₃ se reciclan en el proceso con la consiguiente optimización de los recursos.

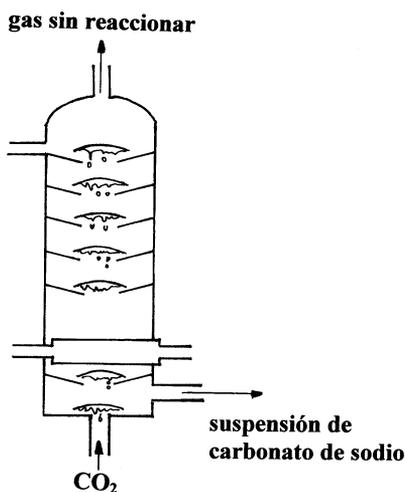


FIGURA 4-3: Esquema del equipo empleado en el proceso Solvay para obtener carbonato de sodio (soda Solvay).

4.20 Dureza del agua

En la industria, el agua es usada principalmente como disolvente, pero también se la utiliza como portador de energía, como medio de refrigeración, como vapor de media y de alta presión, como fluido transmisor de presión en prensas hidráulicas, etc. Es por ello que el agua natural no puede ser usada sin tratamiento previo, tratamiento que depende del uso final a que se la destina y de la cantidad y calidad de impurezas presentes. Entre dichas impurezas las que más interesan son los iones de la familia de los metales alcalinos - térreos, Ca²⁺ y Mg²⁺.

Cuando el agua natural contiene cantidades apreciables de calcio y magnesio al ser hervida o tratada con jabón se forman sustancias de baja solubilidad. El agua que presenta este comportamiento es llamada *agua dura* y representa un problema industrial y doméstico.

La dureza del agua es una propiedad que resulta de la mayor o menor cantidad de sales disueltas presentes, fundamentalmente Ca²⁺ y Mg²⁺ y en menor cantidad

Fe^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , etc. El grado de dureza es directamente proporcional a la concentración de sales de calcio y magnesio presentes. El Ca^{2+} y Mg^{2+} pueden encontrarse junto a distintos aniones, si están acompañados de HCO_3^- constituyen la dureza temporaria o carbónica, y si lo están de SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , etc., constituyen la dureza permanente o no carbonatada.

El contenido de metales alcalinos - térreos, Ca^{2+} y Mg^{2+} , se expresa generalmente en °F (grados franceses), en ppm (partes por millón) o en meq de CaCO_3/l , siendo indiferente a que la dureza provenga del calcio o el magnesio.

Cada grado francés representa 10 mg de CaCO_3/l o lo que es lo mismo 10 ppm (1ppm = 1mg/l). Si se dispone de una muestra de agua cuya dureza se expresa como: 120 ppm = 12 °F = 2.4 meq CaCO_3/l , significa que posee una dureza igual a la que tendría un litro de agua en la que se han disuelto 2.4 meq de CaCO_3 considerando que esté totalmente disociado.

Según el grado de dureza se puede clasificar el agua de las siguientes formas:

Blanda	< 60 ppm
Medianamente dura	60-120 ppm
Dura	121-180 ppm
Muy dura	> 180 ppm

4.20.1 Inconvenientes provocados por la dureza del agua

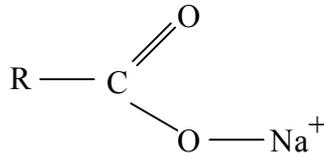
En la industria es frecuente encontrarse con el problema de incrustaciones en las calderas las que derivan de la precipitación de sales insolubles en las partes más calientes. Uno de los aniones más frecuentes en el agua es el HCO_3^- , de tal manera que con una apreciable cantidad de Ca^{2+} y al ser calentada precipita $\text{CaCO}_3(\text{s})$, según el siguiente equilibrio:



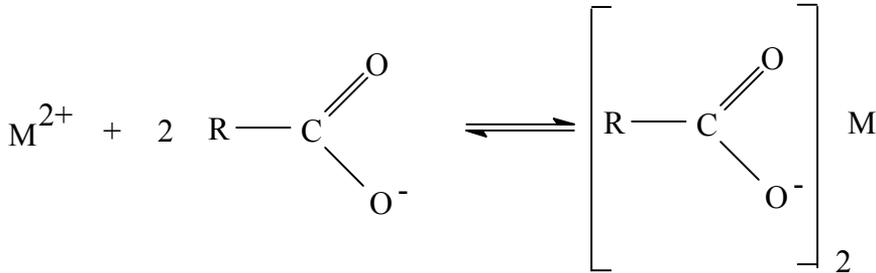
El depósito de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ constituye las llamadas incrustaciones blandas. Cuando hay suficiente cantidad de SO_4^{2-} , el calentamiento del agua de las calderas produce un precipitado de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ ya que disminuye la solubilidad con el incremento de la temperatura. Estos depósitos de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ constituyen las llamadas incrustaciones duras. Una capa de incrustación de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ sobre una placa de caldera o en el interior de los tubos metálicos actúa como aislante reduciendo la capacidad de transmisión de calor de la parte exterior del metal al agua interior o viceversa. Esto implica un gasto extra de combustible y una reducción del diámetro de las cañerías con el consiguiente problema de corrosión y dificultad en la transformación del calor.

En los hogares también se observan los efectos de la dureza del agua dado que el agua dura tiene tendencia a formar precipitados con el jabón (en lenguaje popular se dice que el jabón se corta) que se deposita como grumos lodosos. El jabón tiene como componentes fundamentales estearato, palmitato y oleato de sodio ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$, $\text{NaC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$, $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$), las sales cálcicas y magnésicas de estos ácidos son insolubles.

Se puede representar genéricamente a estas sales orgánicas como:



La reacción que ocurre cuando se usa jabón con agua dura se puede representar con la ecuación que sigue:



donde M representa al calcio o al magnesio.

Esta reacción continúa hasta que se separan casi todos los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , sólo entonces el jabón se convierte en un agente de limpieza eficaz con el inconveniente de haber gastado parte de él en **ablandar** el agua. El elevado consumo de jabón y la formación de precipitados durante el lavado, se solucionan reemplazando los jabones "naturales" por detergentes sintéticos aunque esto trae aparejado el problema de la polución del agua. En el caso de las incrustaciones en cañerías y calderas requiere una solución directamente a través de la eliminación de la dureza.

4.20.2 Métodos de ablandamiento

Los diversos métodos para ablandar el agua tienen como finalidad la reducción de Ca^{2+} y Mg^{2+} a valores que no produzcan los inconvenientes vistos anteriormente. Algunos de los métodos utilizados son:

* **Ebullición:** solo se elimina la dureza temporaria

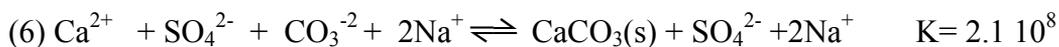
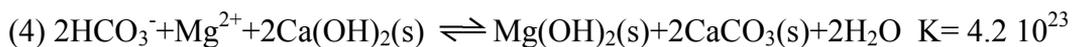
* **Cal - sosa:** consiste en el agregado de cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3). El Na_2CO_3 es la fuente de iones carbonatos para la separación de iones Ca^{2+} .

Esta mezcla sólo es ablandadora cuando existen en el agua iones HCO_3^- , ya que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solamente provee los OH^- necesarios para transformar el HCO_3^- en CO_3^{2-} , capaz de separar los iones Ca^{2+} como $\text{CaCO}_3(\text{s})$.

Es importante que analicemos los equilibrios que se producen durante este proceso de ablandamiento. Las principales reacciones que ocurren y sus respectivos valores de constante de equilibrio son las siguientes:



La ecuación (3) nos dice que el $\text{MgCO}_3(\text{s})$ es inestable en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ por lo que se reemplazan las reacciones (2) y (3) por:

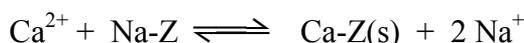


Los altos valores de las constantes permiten considerar las reacciones como totales a los fines de cálculo.

* **Intercambio iónico:** consiste en hacer pasar el agua a través de una columna que contiene un sólido con el que intercambia iones, en general el sólido aporta Na^+ y el agua los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . El sólido utilizado es en general algún aluminosilicato de composición variable y estructura compleja que reciben el nombre genérico de *zeolitas*.

Las zeolitas son sustancias sólidas de estructura compleja y fórmulas empíricas diferentes ($\text{AlNaSi}_2\text{O}_6$, $\text{AlNaSi}_3\text{O}_8$, etc.) que se encuentran en la naturaleza y otras han sido sintetizadas (permutitas) por el hombre. Los átomos de Al, Si y O están unidos constituyendo una vasta red aniónica gigante, cuya carga negativa está compensada por iones Na^+ situados en cavidades en el interior de la red aniónica. En el capítulo correspondiente se discutirán más en detalle las estructuras y propiedades de las zeolitas.

Si se rellena una columna con una zeolita y se pasa agua pura el sólido no se disolverá pues es insoluble de manera que el agua escurre sin producirse cambios aparentes. Sin embargo, si el agua contiene iones positivos (Ca^{2+} y Mg^{2+}) se establece un equilibrio de intercambio entre la red y la fase acuosa el que podemos representar como sigue:



donde Na-Z y Ca-Z representan a los iones Na^+ y Ca^{2+} unidos a la zeolita.

El resultado es la disminución de iones Ca^{2+} en el agua y su reemplazo por una cantidad equivalente de iones Na^+ . Recordemos que los iones Ca^{2+} producen dureza en el agua y los iones Na^+ no. A medida que los iones Na^+ son reemplazados por los iones Ca^{2+} la zeolita va perdiendo eficacia por lo que se hace necesario *regenerarla*. Para ello basta dejar escurrir una solución concentrada de NaCl para invertir el proceso y recuperar el estado inicial de la zeolita.

Normalmente se fabrican intercambiadores de iones con resinas sintéticas (con base de poliestireno) que permiten intercambiar diversos iones (negativos y positivos) usando el tipo adecuado según las necesidades.

4.20.3 Comparación de los métodos de ablandamiento

El método de la cal - sosa se ha ido abandonando gradualmente debido a los inconvenientes de orden operativo y económico a favor del intercambio iónico, ampliamente difundido hoy en día. En el método de la cal - sosa debe analizarse el agua para determinar su contenido en Ca^{2+} y Mg^{2+} y HCO_3^- , las cantidades

Ca(OH)_2 y Na_2CO_3 han de regularse con mucho cuidado y es preciso separar del agua el CaCO_3 e Mg(OH)_2 formados por filtración o sedimentación. Todos estos procesos resultan engorrosos por el consumo de tiempo y materiales. Además, por las cantidades que se deben agregar de droga sólida sólo tienen aplicación en gran escala. En el intercambio iónico no se presentan estos inconvenientes dado que puede aplicarse en cualquier escala y sólo requieren la inversión inicial (obtención de la resina) y el posterior mantenimiento (regeneración).

4.21 Usos

A continuación se mencionan algunos de los usos que se encuentran para los elementos de los Grupos I y II.

Comenzando con el sodio, se puede mencionar que el uso más cercano a nuestra vida diaria lo constituye la lámpara de sodio o vapor de sodio. En ella el sodio en fase gaseosa es excitado y al retornar a su estado fundamental emite radiación en la región del visible, para ser más precisos en la zona del amarillo (la línea espectral es tan característica que se denomina línea D del sodio). Otros usos son como refrigerantes en reactores nucleares y en metalurgia para la eliminación de antimonio (Sb) y plomo (Pb) de aleaciones.

El sodio también se utiliza en la producción del tetraetilplomo que es un aditivo agregado a las naftas como antidetonante. Sin embargo, por la contaminación que produce (liberación de plomo a la atmósfera) su uso está siendo prohibido y reemplazado por otros aditivos (naftas sin plomo).

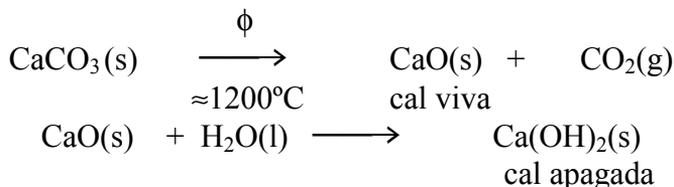
Algunos compuestos de sodio importantes son, por ejemplo, el hidróxido que es empleado en la industria para obtener jabones y detergentes. El carbonato de sodio se emplea en la industria del vidrio y para el tratamiento de aguas.

El potasio constituye un nutriente esencial para los vegetales y en general se lo aplica bajo la forma de nitrato de potasio (KNO_3). El carbonato es utilizado en las industrias del vidrio y de los detergentes.

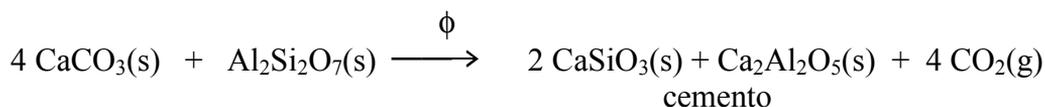
El principal uso del litio es en metalurgia para obtener aleaciones especiales. El carbonato de litio es una droga con efectos antidepresores muy marcados por lo que se la emplea en el tratamiento de la esquizofrenia. El hidróxido de litio (LiOH) se utiliza en los sistemas de ventilación de los submarinos y naves espaciales para absorber el dióxido de carbono. Su uso en estas aplicaciones deriva de su alta eficiencia para retener el CO_2 (relación masa de adsorbente / volumen de CO_2).

Tanto el rubidio (Rb) como el cesio (Cs) son elementos relativamente poco abundantes y bastante caros que encuentran su principal aplicación en la construcción de fotoceldas por presentar efecto fotoeléctrico.

El calcio o más precisamente sus compuestos, encuentran aplicaciones en las industrias de la construcción, acero y vidrio. El carbonato se emplea para fabricar la cal viva (CaO) por descomposición térmica directa.



El calcio es también un componente del cemento que es una mezcla de silicato y aluminato de calcio obtenido mediante la reacción que sigue:



El magnesio se emplea en la fabricación de aleaciones livianas, especialmente con aluminio, que se emplean en la industria automotriz y aeronáutica. En medicina el magnesio es un componente de la pasta dental (MgO) y un buen antiácido (Mg(OH)₂).

El bario se emplea, bajo la forma de sulfato (BaSO₄), en medicina como sustancia opaca a los Rayos-X. Aquí se debe hacer la aclaración que, a pesar que el bario es tóxico, se puede emplear en esta aplicación debido a su elevado valor de K_{ps}, es decir, la concentración de bario libre es extremadamente baja. El carbonato de bario se emplea como veneno para ratas y en la industria de la construcción constituye un aditivo para blindajes antirradiación.

Todos los elementos de los Grupos I y II se utilizan en fuegos de artificio para producir los distintos colores, como por ejemplo: Ba(NO₃)₂, verde; SrCO₃, rojo; y Na, amarillo.

Algunos de estos elementos también desempeñan funciones de importancia biológica. Por ejemplo los iones Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ se encuentran en el plasma y sangre. El NaCl cumple un papel importante en el proceso de la transpiración. K⁺ y Na⁺ participan de las funciones del sistema nervioso central pues los impulsos eléctricos del sistema nervioso se traducen en cambios de concentración, de estos elementos, entre las neuronas de manera que se puede transmitir un impulso nervioso desde cualquier parte del cuerpo hasta el cerebro.

El calcio interviene en el crecimiento (la dosis mínima estimada necesaria es de 1g diario); también participa en los procesos de la coagulación sanguínea y las contracciones musculares.

El magnesio actúa en el sistema nervioso y es el componente principal de la clorofila.

El calcio junto con el potasio son elementos intermediarios entre macro y micro nutrientes del suelo fundamentales para el crecimiento y desarrollo de los vegetales.

El calcio es utilizado como fertilizante bajo distintas formas. Como superfosfato [Ca(H₂PO₄)₂ + 2 CaSO₄·2H₂O]; fosfato de roca [Ca₃(PO₄)₂] y superfosfato triple [Ca(H₂PO₄)₂] concentrado. El Ca también se utiliza para aumentar el pH del suelo, en los casos de suelos muy ácidos, bajo la forma de CaO; Ca(OH)₂ o como CaCO₃.

MURAL DE LA CIENCIA

Es difícil establecer con exactitud la relación actual entre ciencia y tecnología. Lo más adecuado sería concebir la ciencia y la tecnología como actividades parcialmente distintas, aunque cada vez más interrelacionadas, implicadas ambas en la generación de nuevos conocimientos y competencias.

EL ALUMINIO ¿UN COMBUSTIBLE PARA COHETES?

Los combustibles utilizados para cohetes son muy diferentes a los que se utilizan para, por ejemplo, alimentar un motor de explosión interna, debido a que las condiciones en las que serán empleados son muy diferentes.

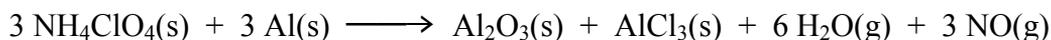
En los vehículos espaciales, la masa del combustible es más importante que el volumen que ocupa debido a que todo el conjunto (combustible y contenedor) debe ser impulsado fuera de la atracción gravitatoria de la Tierra. Por esto, el combustible de los cohetes debe tener la capacidad de liberar gran cantidad de energía por unidad de masa (entalpía específica). Más aún, el cohete debe llevar consigo no solamente el combustible sino que también el oxidante necesario para que el primero reaccione; no debemos olvidar que la combustión se llevará a cabo en un medio en el que no hay oxígeno.

El volumen de gas eliminado por un motor de cohete debe ser el mayor posible pues el cohete está impulsado por los gases que el motor eyecta (principio de acción y reacción). En resumen, el combustible ideal para un cohete es aquel que produce la mayor cantidad de calor y el mayor volumen de gases con la menor masa de combustible que puede ser sólido o líquido.

Ambos tipos de combustible, sólido y líquido, son utilizados en los cohetes convencionales que, por ejemplo, se emplean para colocar en órbita terrestre al transbordador espacial. En una primera etapa del lanzamiento, cohetes de combustible sólido son encendidos con lo que el vehículo espacial es llevado a gran altura en la atmósfera. La altura final se logra con un motor, en realidad el denominado principal, que funciona con hidrógeno y oxígeno como combustibles. Ambos se almacenan en tanques al estado líquido.

El combustible sólido consiste en una mezcla de aluminio en polvo (el combustible), perclorato de amonio (agente oxidante y combustible al mismo tiempo) y óxido de hierro (III) que actúa como catalizador; todo esto mezclado con un polímero líquido que se deja solidificar dentro del contenedor que forma el cohete.

Cuando se enciende el cohete se producen una serie de reacciones químicas entre las cuales, la más importante es:



Los productos sólidos son los que forman la gran nube blanca emitida por los motores en pleno funcionamiento.

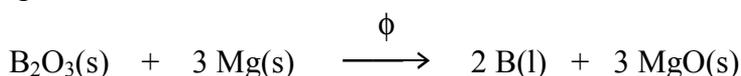
Otra diferencia entre los combustibles utilizados para automóviles y el tipo que acabamos de describir radica en la facilidad en el manejo. La nafta puede ser manipulada por una sola persona sin ningún tipo de preparación especial; sin embargo, el combustible para cohetes debe ser manejado por expertos ya que en la mayoría de los casos son inestables y muy tóxicos.

sedimentarias, el carbón, el esquisto y en algunos suelos; o bien como ácido bórico.

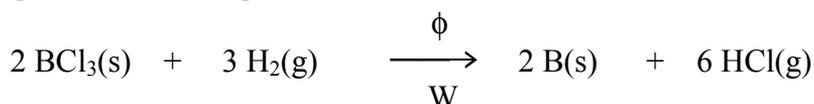
La abundancia relativa del boro en la corteza terrestre es de aproximadamente el 0,001% y el mineral más importante es el bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, abundante en el desierto de Mohave en California. En la actualidad también se puede extraer boro de los minerales colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$), kernita ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y boracita ($\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$). Se dice que el B es un *semimetal semiconductor* porque presenta propiedades tanto de los metales como de los no-metales y presenta similitudes diagonales con el Si y también con el C.

Tal como se decía más arriba, las propiedades no-metálicas del B se deben fundamentalmente a dos factores: su pequeño tamaño y sus elevadas energías de ionización. El radio atómico es 0,098 nm; su radio covalente es 0.082 nm y su radio iónico sería, suponiendo el ión +III, 0,02 nm. En cuanto a los potenciales de ionización del boro, los tres primeros valen: 800; 2427 y 3659 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En consecuencia, el boro nunca forma iones B^{3+} y su química se limita a la de compuestos covalentes.

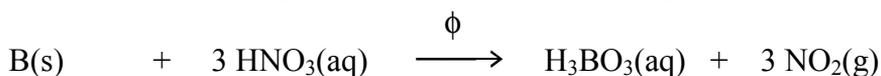
El metal es muy difícil de obtener puro por su elevado punto de fusión (2300 °C) y el carácter corrosivo del líquido. Una variedad amorfa se obtiene reduciendo el óxido con magnesio o silicio en caliente:



La variedad amorfa es la que se utiliza industrialmente para fabricar aceros resistentes al choque y otras aleaciones especiales. El boro cristalino, cuya estructura está aún en discusión, se puede obtener por reducción con hidrógeno del cloruro o bromuro sobre un filamento de tungsteno a muy elevada temperatura según la siguiente reacción química:



El boro cristalino tiene apariencia metálica y de color rojo lustroso o negro, pero es muy duro, de punto de fusión muy elevado y reducida conductividad eléctrica. Desde el punto de vista químico es relativamente inerte así, por ejemplo, los ácidos no lo atacan con excepción del nítrico concentrado y caliente:



Otros agentes oxidantes concentrados y calientes no lo atacan o lo hacen muy lentamente. Con el aire, a temperatura elevada, forma lentamente el óxido (B_2O_3), y el nitruro ($[\text{BN}]_n$). Muchos metales se combinan con el boro a alta temperatura pero los boruros resultantes no se prestan a una clasificación sencilla, como por ejemplo, los hidruros.

Existen dos isótopos estables de boro ($A=10$ y $A=11$), siendo el más abundante el último

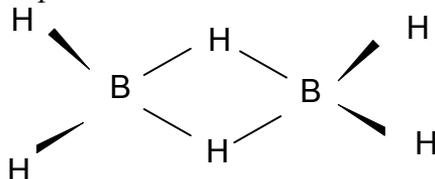
5.1.1 Compuestos del Boro

El boro se enlaza a los restantes elementos covalentemente. Numerosos compuestos de boro tienen deficiencia de electrones, ya que el octeto habitual no está constituido en torno al átomo de boro. Esto hace que mismo tenga tendencia a captar electrones. Presenta una baja reactividad a temperatura ambiente, no se ve

afectado por el agua, el aire, ni los ácidos y las bases diluídas. Sin embargo, el boro rojo, reacciona rápidamente con el nitrógeno, para dar el nitruro de boro (BN) y con el oxígeno para formar el óxido de boro (B_2O_3). Es el único elemento de su grupo que reacciona con el hidrógeno para dar una serie de compuestos que reciben el nombre genérico de boranos, todos ellos tóxicos y de olor muy desabordable.

Recientemente se han encontrado algunas aplicaciones para ellos, y otros tienen aplicaciones en la química orgánica (borhidruros). El borhidruro más importante es el de litio ($LiBH_4$) cuyo nombre sistemático es tetrahidroborato (III) de Li.

Los boranos son verdaderos hidruros de boro siendo el más simple el B_2H_6 o diborano cuya estructura representamos a continuación.



El diborano no es el único sino que se conocen hasta el icosaborano-16, $B_{20}H_{16}$, pero no forman una serie homóloga como los del carbono del ejemplo. Entre las nuevas aplicaciones a que se hacía mención en el párrafo anterior se puede mencionar que se los ha utilizado para la obtención de boro puro y como combustible para los cohetes.

Al tratar la estructura del diborano se tiende a compararlo con el etano (C_2H_6), pero de inmediato se observa que el diborano posee menos electrones que los necesarios para formar enlaces covalentes comunes entre todos los pares de átomos adyacentes. Es una sustancia con deficiencia electrónica para la que es preciso utilizar enlaces multicéntricos en el análisis de la estructura tal como se muestra en la Figura 5-1.

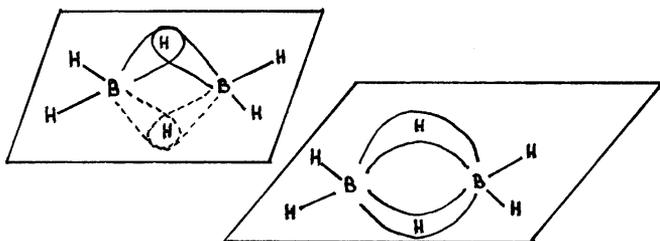


FIGURA 5-1: Esquema de los enlaces en la molécula de B_2H_6

La molécula contiene dos átomos de boro y cuatro de hidrógeno en un mismo plano como se muestra en la Figura 5-1. Cada átomo de boro contribuye con 4 híbridos sp^3 a la formación de los enlaces. Dos de ellos se superponen con los orbitales $1s$ de los átomos de hidrógeno sobre el plano. Los otros dos orbitales atómicos híbridos sp^3 , orientados oblicuamente por encima y por debajo del plano, se superponen con otros tantos híbridos sp^3 del otro átomo de boro y con orbitales $1s$ de cada uno de los restantes dos átomos de hidrógeno. Se forman así dos nuevos orbitales moleculares, uno por encima y otro por debajo del plano. Cada uno de estos orbitales moleculares envuelve tres centros atómicos (los dos átomos de boro y uno de hidrógeno) a diferencia de los orbitales moleculares que hemos visto anteriormente y que solamente involucraban a dos átomos. Por su forma particular, se suele dar a estos orbitales moleculares tricéntricos del

diborano el nombre de enlace "banana". Obsérvese que cada uno de los orbitales moleculares tricéntricos está ocupado por un electrón proveniente del átomo de hidrógeno y un electrón proveniente de sólo uno de los átomos de boro enlazados.

El nitrato de boro es un sólido blanco no volátil de fórmula $(\text{BN})_x$, con una estructura en capas muy similar al grafito; asumiendo una hibridación sp^2 tanto para el boro como para el nitrógeno y el par electrónico libre del N deslocalizado a lo largo y ancho de cada capa. En la Figura 5-2 se muestran partes de las estructuras del BN y del grafito.

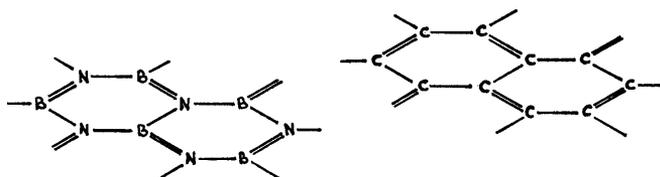


FIGURA 5-2: Comparación de las estructuras, parciales, del nitrato de boro (izquierda) con el grafito (derecha).

5.1.2 Haluros de Boro

La preparación y las propiedades de los haluros de boro subrayan la gran semejanza entre el boro y el silicio. Por ejemplo, el fluoruro se forma en el ataque al óxido con fluoruro de hidrógeno (producido por reacción entre CaF_2 y H_2SO_4 concentrado):



Esta reacción está emparentada con el proceso de grabado del vidrio.

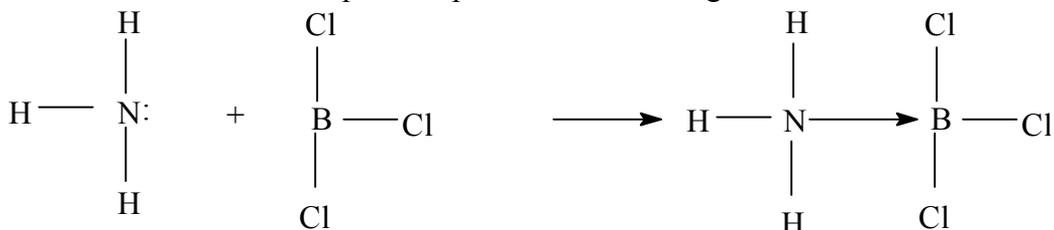
La hidrólisis de los haluros, como en el caso del silicio y en general de los haluros de un no metal, es total y puede representarse mediante la reacción general, donde X representa un halógeno:



La excepción es el BF_3 que de manera análoga al SiF_4 da el complejo fluorurado:



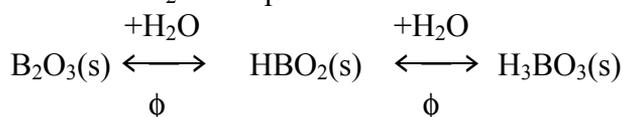
El tricloruro de boro es un líquido incoloro, este compuesto existe como moléculas de BCl_3 y tal como se dijo antes, se hidroliza totalmente produciendo ácido bórico. El BCl_3 forma un compuesto de coordinación con el NH_3 debido a que la deficiencia en electrones del boro se combina con la riqueza en electrones del amoníaco. La reacción puede representarse como sigue:



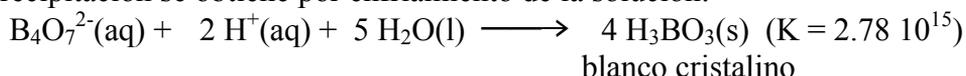
Los compuestos de B y en particular los haluros son siempre ácidos de Lewis fuertes ya que el boro es deficitario en electrones hecho que resulta particularmente útil para predecir el comportamiento químico de estos compuestos.

5.1.3 Compuestos oxigenados

Todos los compuestos de boro que se encuentran en la naturaleza son oxigenados y contienen enlaces boro - oxígeno, principalmente en los boratos y en el ácido bórico (una vez más es notable la semejanza con la química del silicio). Puede formarse ácido bórico (ortobórico, H_3BO_3) añadiendo el óxido (anhídrido bórico, B_2O_3) al agua. El proceso contrario se logra por calentamiento. En ambos casos se forma ácido metabórico HBO_2 como paso intermedio.



El ácido ortobórico (ácido sumamente débil) es un sólido cristalino que se puede obtener añadiendo ácido clorhídrico a una disolución caliente saturada de bórax y la precipitación se obtiene por enfriamiento de la solución:



El ácido bórico en solución resulta un compuesto volátil, como corresponde por su bajo peso molecular, y por ello es que aparece con el vapor de agua en formaciones volcánicas. Son volátiles también sus ésteres como $B(OCH_3)_3$ mientras que el ácido bórico sólido es fijo (poco volátil) y sólo pierde agua a temperatura relativamente alta. Este comportamiento se explica si se tiene en cuenta que en fase sólida es una macromolécula plana en que las unidades H_3BO_3 están vinculadas entre sí por puentes de hidrógeno, dando una estructura como la que se representa en la Figura 5-3.

La estructura que se muestra en la Figura 5-4 se encuentra en los metaboratos de Na y K ($Na_3B_3O_6$ y $K_3B_3O_6$) y ha sido demostrado que ambos contienen al anión cíclico $B_3O_6^{3-}$.

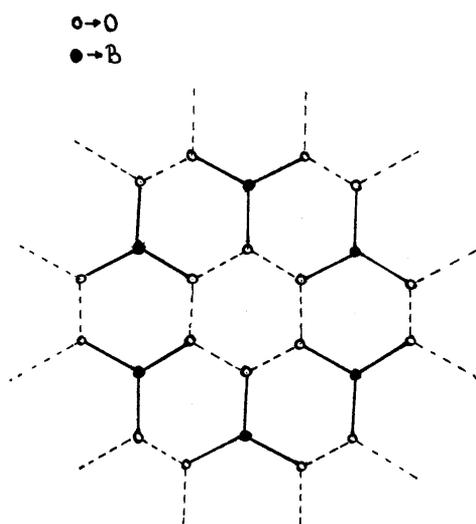


FIGURA 5-3: Estructura del ácido bórico

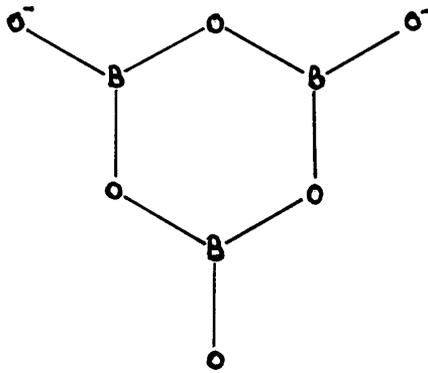


FIGURA 5-4: Estructura del anión cíclico $B_3O_6^{3-}$ presente en los metaboratos.

Entre los planos moleculares sólo hay vinculación por fuerzas de Van der Waals de modo que es muy fácil separarlos como en el caso del grafito.

Los boratos también presentan similitudes con los silicatos. La mayoría son polianiones metaboratos $(BO_2)_n^{n-}$ y no el simple BO_2^- . Los metaboratos se hidratan muy fácilmente perdiendo su estructura. El metaborato de Ca tiene otra estructura (Figura 5-5); su fórmula empírica es CaB_2O_4 y consiste de cadenas largas de aniones $B_2O_4^{2-}$ unidas por iones Ca^{2+} .

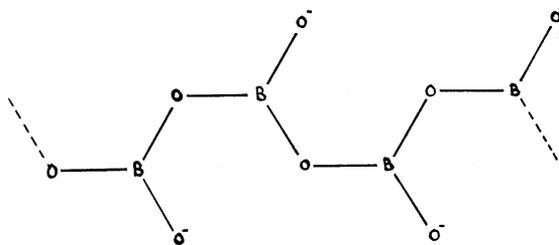


FIGURA 5-5: Estructura del metaborato de calcio.

De forma semejante al caso de los silicatos, cuyas estructuras pueden ser entendidas como una condensación de unidades SiO_4^{4-} tetraédricas, la estructura de los boratos se puede explicar mediante la condensación de grupos BO_3^{3-} trigonales y grupos BO_4^{5-} tetraédricos.

Los boratos y derivados forman vidrios difícilmente cristalizables como los silicatos. El bórax se utiliza en la fabricación de vidrio borosilicato (Pirex) que es muy resistente a cambios bruscos de temperatura. Los principales constituyentes de este tipo de vidrio (del cual se hace la vajilla para horno y material para laboratorio) son 80% de sílice (SiO_2) y 12% de bórax. Cuando el bórax funde, forma una sustancia plástica (un vidrio ablandado) en la que se disuelven los óxidos metálicos. Los compuestos formados en la reacción entre el bórax y los óxidos metálicos son a veces sumamente coloreados siendo este color característico del metal. De este modo es posible identificar el metal que forma el óxido por el color que da a una gota de bórax fundido, reacción conocida como ensayo de la perla de bórax. Debido a esta capacidad de disolver óxidos metálicos

el bórax también se utiliza para separar óxidos de superficies metálicas que han de ser soldadas.

5.1.4 Similitudes diagonales entre el Boro y el Silicio

El boro tiene mayor relación con el silicio que es el elemento más próximo a él en diagonal. Algunas de las semejanzas más importantes con el silicio y de las diferencias más importantes con el aluminio, son las siguientes:

- El ácido bórico, $B(OH)_3$, es débil pero decididamente ácido como el silícico. No posee propiedades anfotéricas mientras que el $Al(OH)_3$ es esencialmente básico pero posee cierto carácter anfótero.
- Los hidruros de B y de Si son volátiles, espontáneamente inflamables y fácilmente hidrolizables. El único hidruro binario del Al es un sólido de estructura desconocida.
- El B_2O_3 y el SiO_2 se parecen por su naturaleza ácida que se evidencia por la facilidad con que disuelven óxidos metálicos para formar boratos y silicatos. Ambos sólidos forman vidrios.
- El aluminio elemental es un conductor metálico típico. El boro y el silicio poseen propiedades que los ubican en el límite entre metales y no metales. Son sólidos semiconductores.

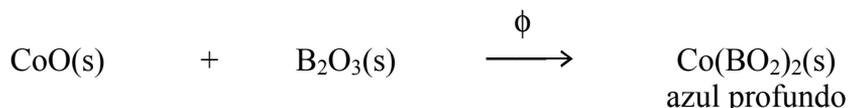
5.1.5 Usos del boro y sus compuestos

El boro es importante en el ciclo del calcio de los vegetales, por esto el bórax se utiliza como fertilizante en suelos deficientes en boro.

El ácido bórico es un desinfectante suave y también se lo utilizaba como conservador de alimentos a pesar de estar prohibido en algunos países.

Una aplicación reciente del boro en metalurgia es una aleación en la cual participa el carburo de boro llamada Sialon. Esta aleación es más dura que el diamante, tan resistente como el acero y tan liviana como el aluminio. Se la puede emplear hasta $1300^\circ C$ y no requiere lubricación. Esta aleación no es del tipo metálica sino cerámica y se la emplea en el desarrollo de nuevos motores de combustión interna sin lubricación. El bórax se emplea en la fabricación de cristales para lentes debido al alto índice de refracción que le confiere al vidrio.

Se lo emplea desde la Edad Media para hacer vidrios coloreados ya que el B_2O_3 se combina con óxidos de elementos de transición para dar compuestos fuertemente coloreados:



5.2 Aluminio

Se puede decir que el aluminio es el metal de nuestro siglo. A 70 años de iniciarse su utilización industrial solamente el hierro tiene una importancia mayor. Se lo emplea en utensilios domésticos, en envases, en diversos vehículos, en aviación, en arquitectura (carpintería de obras), etc. El consumo de aluminio por la industria eléctrica crece rápidamente. Es el metal más abundante de la corteza terrestre con una proporción del 7%. Generalmente está presente como

silicoaluminatos, pero sólo el óxido hidratado, la bauxita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se emplea para su obtención.

5.2.1 Fuentes, abundancia y extracción de Al

El Al es el metal más abundante, 7% de la corteza terrestre. Debido a su afinidad por el oxígeno aparece combinado y no como metal tal como ya se ha mostrado. Se lo encuentra en general como aluminosilicatos hidratados. Los yacimientos de bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$; $1 \leq x \leq 3$) constituyen la principal fuente de aluminio. Para tener una mejor idea de la abundancia de este elemento podemos decir que se estima que, al ritmo de producción actual las reservas de bauxita conocidas alcanzan para varios siglos. Debemos señalar que se denomina, en general, bauxita a todo mineral que contiene más del 45% de uno o varios óxidos de aluminio hidratados.

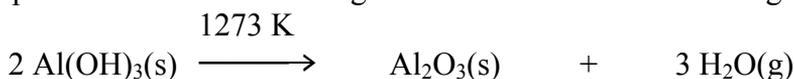
La extracción del aluminio de la bauxita se realiza en dos etapas:

1ª etapa: consiste en la purificación de la bauxita para obtener Al_2O_3 por el proceso denominado *Bayer*.

Las principales impurezas que deben ser separadas son los óxidos de hierro (Fe_2O_3) y de silicio (SiO_2). Para que el proceso sea rentable el mineral debe tener más del 45% de Al y menos del 5% de SiO_2 .

El proceso Bayer implica la realización de una serie de etapas que se pueden esquematizar de la siguiente manera:

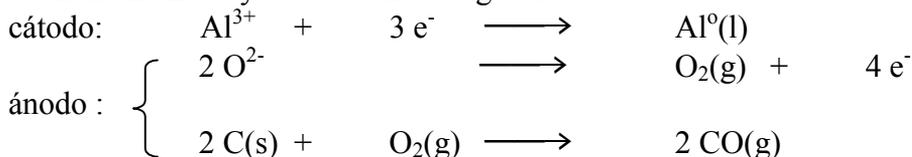
1. Trituración del mineral.
2. Tratamiento con $\text{NaOH}(\text{aq})$ para lo cual se coloca el mineral triturado en un reactor a temperatura y presión elevadas. Como resultado de este tratamiento el Al queda en solución bajo la forma de ión aluminato y el Fe precipita como óxido dado que no se redissuelve en exceso de álcali.
3. La solución es filtrada de manera que se obtiene una solución saturada del hidróxido de aluminio. Esta solución es "sembrada" con cristales del hidróxido y se produce la precipitación del $\text{Al}(\text{OH})_3$. Este método de producir la cristalización o precipitación se denomina *método de siembra*.
4. Filtrado y lavado del $\text{Al}(\text{OH})_3$ y posterior calcinación en horno rotativo a 1000°C para obtener la alúmina según se muestra en la ecuación siguiente:



2ª etapa: reducción de la Al_2O_3 fundida por electrólisis en las cubas de Hall-Héroult

Como el punto de fusión de la Al_2O_3 es muy alto (2318 K) la electrólisis no es ni práctica ni rentable en estas condiciones; sin embargo, es posible reducir la temperatura de fusión mediante la formación de un eutéctico cuya composición es: 5% de Al_2O_3 en criolita (Na_3AlF_6). En estas condiciones, la temperatura de operación es mucho menor y el proceso es utilizable en la industria.

La electrólisis consume gran cantidad de electricidad, aproximadamente 100.000 A a 5 V de diferencia de potencial entre los electrodos. Las reacciones que ocurren en ánodo y cátodo son las siguientes:



En la Figura 5-6 se muestra un esquema de la cuba de Hall-Héroult. En este proceso continuo, la criolita permanece en principio, inalterada agregándose Al_2O_3 cuando se requiere. La operación de la cuba se controla monitoreando la temperatura y el voltaje entre electrodos, cuando se consume la alúmina la temperatura de la mezcla cambia indicando que debe agregarse más para continuar el proceso. Los ánodos se consumen, por reacción con el oxígeno producido en el ánodo, y duran aproximadamente 20 días. Antes se dijo que la criolita permanecía inalterada, sin embargo existe un cierto grado de descomposición de la misma produciendo flúor que genera un problema ambiental. La solución encontrada consiste en tapar las cubas y reciclar los gases producidos, incluido el flúor, hacia las tolvas que contienen la alúmina que será electrolizada. En las tolvas, el flúor es absorbido por la alúmina, de manera que cuando se la incorpora a la cuba se devuelve, al mismo tiempo, el flúor perdido previamente.

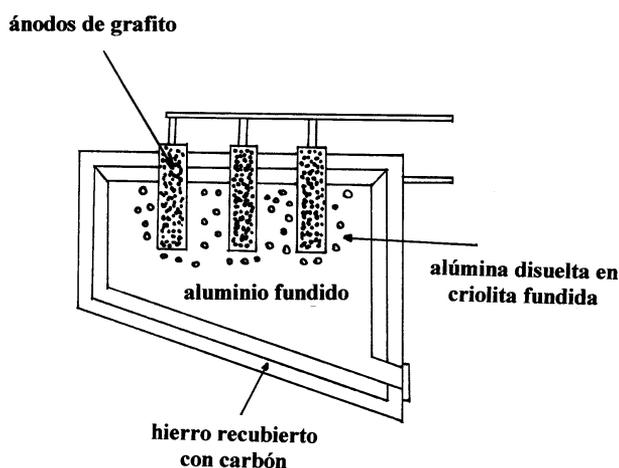


FIGURA 5-6: Esquema de la cuba electrolítica empleada en el método de Hall-Héroult para obtener aluminio.

5.2.2 Propiedades físicas y químicas del aluminio

El aluminio es un metal plateado, excelente conductor de la electricidad y del calor. Posee una densidad muy baja (aproximadamente es 1/3 de la densidad del hierro). A pesar de tener una densidad baja es un metal fuerte, dúctil y maleable.

Forma compuestos iónicos y covalentes a pesar de su elevada energía de ionización. Más aún su relación carga/radio (Al^{3+}) es muy alta comparada con otros cationes del período tal como se observa en la tabla siguiente.

Ión	relación carga/radio
Na^+	10.5
Mg^{2+}	30.8
Al^{3+}	60.0

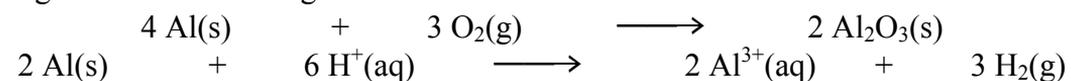
Debido a su elevada carga y pequeño tamaño el ión de Al^{3+} posee un elevado poder polarizante. En algunos compuestos anhidros es posible hallar iones Al^{3+} aislados aunque tienen algo de carácter covalente. En solución acuosa el Al^{3+} se

rodea de moléculas de agua es decir, se hidrata, pues polariza con facilidad a las moléculas del agua a través de un proceso que es fuertemente exotérmico:



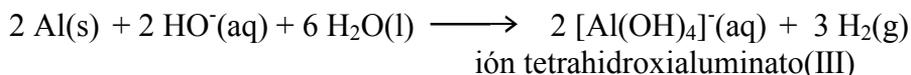
El potencial de reducción ($\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$) es -1.676 V por lo tanto se espera que reaccione fácilmente con el oxígeno y los ácidos diluidos. Sin embargo, la reacción parece no ocurrir pues cuando comienza la superficie del metal se cubre con una capa de óxido muy fina, compacta y no porosa que impide que la reacción prosiga pues evita la llegada de moléculas de reactivos a la superficie del metal. Esta capa se puede eliminar con mercurio y el fenómeno que ocurre se denomina **pasivación**.

El aluminio se combina directamente con el oxígeno y otros no metales como el azufre y el nitrógeno y reacciona con los ácidos sulfúrico y clorhídrico diluidos según las reacciones siguientes:



Esta reacción es lenta al principio pero si se desprende la capa de óxido pasivante la reacción prosigue vigorosamente. El aluminio también se pasiva por acción de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados por lo que se puede considerar que no reacciona con estos ácidos.

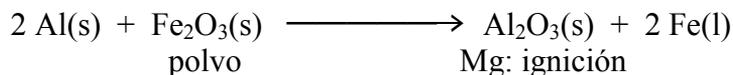
El metal es atacado por el hidróxido de sodio y otros álcalis mediante la reacción siguiente:



El aluminio desplaza a los metales que se encuentran por debajo de él en la serie electroquímica, es decir, es capaz de reducir a otros metales en solución:



Un ejemplo espectacular del poder reductor del aluminio es la reacción de la **termita** por la cual el aluminio reduce al hierro. La reacción es fuertemente exotérmica y se inicia mediante la ignición de magnesio; una vez que la misma comienza el calor liberado es suficiente para que la reacción se automantenga y la temperatura alcanzada sea lo suficientemente elevada como para que el hierro que se produce esté en estado líquido. La reacción que representa el proceso es la siguiente:



5.2.3 Compuestos de aluminio. Óxido de Aluminio

Desde el punto de vista estequiométrico existe un sólo óxido del aluminio, el Al_2O_3 también conocido como alúmina. Sin embargo, se presenta en varias formas polimórficas, especies hidratadas, etc. que a veces son difíciles de distinguir de los hidróxidos, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y de los hidroxio-óxidos como $\text{AlO}\cdot\text{OH}$.

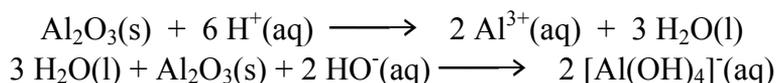
El óxido de aluminio presenta como propiedad interesante, un elevado calor de formación ($\Delta H_{\text{f}}(25^\circ\text{C}) = -1632 \text{ kJ/mol}$) que se debe a la electropositividad del aluminio y a la estabilidad del retículo del óxido (energía de red). La relación de tamaños de los iones Al^{3+} y O^{2-} es particularmente favorable para la formación de

una red geoméricamente muy compacta y químicamente muy estable. Por esto el aluminio puede reducir a los óxidos de otros metales mucho más fácilmente que por otros medios. Calcinando el hidróxido resulta una alúmina de estructura compacta (similar a la del corindón natural) que no adsorbe agua y es menos reactiva frente a los ácidos y los álcalis.

El óxido presenta características iónicas y covalentes. Cuando se lo funde (2318 K) es un buen conductor de la electricidad (lo que significa que hay iones presentes), sin embargo en estado sólido es una macromolécula y no conduce la corriente eléctrica y también es muy mal conductor del calor.

El corindón es una variedad del óxido que es extremadamente dura por lo que se lo emplea como abrasivo. El corindón puro es incoloro pero cuando se le adicionan metales de transición como impurezas, adquiere colores característicos formando estructuras conocidas como piedras semi-preciosas. Si la impureza es Cr^{3+} se conoce al corindón con el nombre de rubí; se denomina zafiro cuando presenta impurezas de (Co^{2+} , Fe^{2+} y Ti^{4+}) que le confieren diferentes colores; por último, se denomina amatista cuando la impureza es manganeso el que le confiere un color púrpura muy característico.

El óxido de aluminio es insoluble en agua pero como es *anfótero* se disuelve en ácidos y bases según las reacciones siguientes:



5.2.4 Alúminosilicatos

Son abundantes en la naturaleza ciertos compuestos de estructura afín a los silicatos en los que iones Al^{3+} reemplazan a algunos de los iones Si^{4+} en los tetraedros SiO_4^{4-} . El reemplazo de Si por Al sin cambio de la estructura fundamental se denomina *sustitución isomorfa* y es posible porque la diferencia de tamaños de ambos iones es pequeña con relación al tamaño de los iones O^{2-} . Lógicamente como el Al tiene una carga menos deben aparecer cationes para que la estructura resulte eléctricamente neutra. Así, si en la red iónica de sílice $(\text{SiO}_2)_n$ se reemplaza uno de cada cuatro iones Si^{4+} por un ión Al^{3+} queda una carga negativa excedente para cada grupo $\text{Si}_3\text{AlO}_8^-$. Si se reemplazan dos Si^{4+} de cada cuatro quedan dos cargas excedentes: $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8^{2-}$. La neutralidad se consigue mediante la incorporación de iones tales como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc., resultando los minerales conocidos como feldspatos que son los principales componentes de las rocas ígneas y de las arcillas.

Algunos feldspatos son los siguientes: $\text{K}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$ ortoclasa; $\text{Na}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$ albita; $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ anortita; y $\text{Ba}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ alsiana.

Las zeolitas son también aluminosilicatos muy abundantes en la naturaleza a los que se agregan varios tipos de zeolitas sintéticas. Muchas de las zeolitas sintéticas se utilizan como intercambiadores de iones, decolorantes, catalizadores, etc. Algunas estructuras típicas de las zeolitas se muestran en la Figura 5-7.

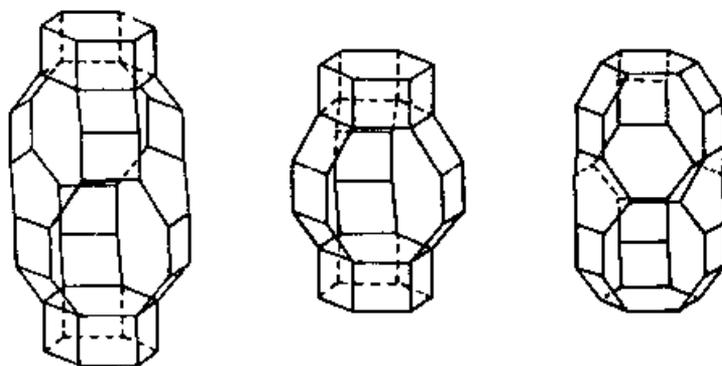


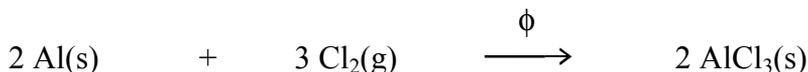
FIGURA 5-7: Estructuras de algunas zeolitas típicas

La principal característica de las zeolitas está dada por su estructura abierta la que también le confiere propiedades que las hace particularmente aptas para las aplicaciones que se mencionaron antes. La composición de las zeolitas es siempre del tipo: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ donde n es la carga del catión metálico, M^{n+} , que generalmente es Na^+ , K^+ o Ca^{2+} y z es el número de moles de agua de hidratación el que es muy variable.

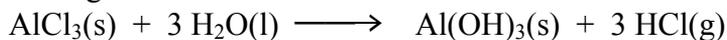
Las zeolitas actúan como intercambiadores de iones pues al colocar una zeolita, que contiene cierto catión, en una solución que contiene otro catión se establece un equilibrio en el cual cada catión se distribuye entre la solución y la zeolita. Este equilibrio se alcanza rápidamente porque la estructura de la zeolita es abierta y permite una relativamente fácil circulación de los iones. Si uno de los iones tiene mayor afinidad por la zeolita que el otro, entonces se logrará concentrar dicho ión en la zeolita. Las zeolitas fueron los primeros intercambiadores de iones naturales que se conocieron, sin embargo, en la actualidad han sido desplazadas por resinas orgánicas que se preparan para separar, selectivamente, cationes o aniones. El uso de las zeolitas como adsorbentes selectivos constituye su mayor aplicación actual como por ejemplo en la separación de olefinas de una mezcla de hidrocarburos.

5.2.5 Haluros

El cloruro de aluminio ($AlCl_3$) se puede preparar por acción directa del cloro o del ácido clorhídrico sobre el aluminio calentado:



Con excepción del fluoruro (AlF_3) todos los haluros de aluminio se hidrolizan según la reacción siguiente:



Por esta razón los haluros de aluminio "fuman" cuando se ponen en contacto con aire húmedo pues se forma una nube blanca por acción del cloruro de hidrógeno con la humedad del ambiente.

5.2.6 Alumbres y espinelas

Los alumbres son sales dobles que responden a la fórmula general:

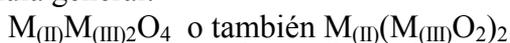


donde $M_{(I)}$: Na^+ , K^+ o NH_4^+ y $M_{(III)}$: Al^{3+} ; Cr^{3+} o Fe^{3+}

En solución los alumbres dan iones simples y cristalizan dando cristales de forma de octaedros. Un ejemplo común es el alumbre de fórmula: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, cuyos cristales están formados por iones $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y SO_4^{2-} .

El alumbre de Al y K se utiliza como *mordiente* en el teñido de telas. La tela se sumerge en solución de alumbre y se agrega un álcali con lo cual se produce el hidróxido de aluminio que se deposita en las fibras de la tela; a continuación se agrega la tintura que es adsorbida por el hidróxido quedando fuertemente ligada a las fibras. De esta forma la tela teñida conserva el color por mucho tiempo y resiste los sucesivos lavados.

La espinela corresponde al metaluminato de magnesio anhidro $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ aunque suele preferirse hablar de óxido mixto: MgAl_2O_4 . La estructura de la espinela es típica para un conjunto de sustancias que reciben ese nombre genérico y responden a la fórmula general:



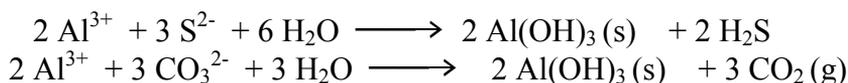
donde M_{II} es un catión divalente (Be^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc.) y M_{III} es un catión trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}).

5.2.7 Iones del Al

El ión Al^{3+} se encuentra, en solución acuosa como un ión hidratado, es decir que está rodeado de moléculas de agua que forman una estructura, a corta distancia, bien ordenada. Este ión sufre la reacción de hidrólisis que se muestra a continuación la que explica el hecho que las soluciones de Al(III) den reacción ácida:

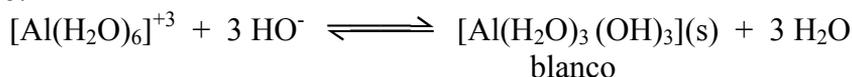


La reacción de hidrólisis es tan pronunciada que las sales de aluminio derivadas de ácidos débiles (como sulfuros y carbonatos) se hidrolizan totalmente cuando se disuelven en agua tal como se muestra en las reacciones siguientes:



Debido a esta tendencia a la hidrólisis estas sales sólo se pueden obtener por vía seca puesto que cualquier intento de prepararlas por vía húmeda (es decir en solución acuosa) conduciría a la formación del hidróxido. Todas las sales que se obtienen a partir de solución acuosa contienen el ión $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mucho más grande y menos polarizantes que el Al^{3+} . Estos hidratos tienen entonces un definido carácter iónico.

Cuando se agrega una base y tal como es de esperar, precipita el hidróxido hidratado:



El hidróxido tiene la particularidad, que volveremos a encontrar en otros compuestos, de que con un exceso de álcali el precipitado se redissuelve, hecho que se explica sobre la base de la reacción siguiente:



5.2.8 Usos del Aluminio y sus compuestos

El aluminio es, tal vez, el metal más versátil que haya conocido el hombre hasta el momento. Sus múltiples usos abarcan tantas áreas que es difícil no encontrar al aluminio en nuestra vida diaria. Se lo emplea en la fabricación de aleaciones para aviación, barcos y automóviles; como reductor en la industria química; como material de embalaje en la industria alimenticia formando el envase o como componente del mismo (Tetra-Pack); en el hogar lo encontramos en las aberturas (puertas y ventanas), utensilios de cocina, foil, etc. La versatilidad y cantidad de usos se deben a ciertas propiedades físicas y químicas que lo hacen particularmente atractivo respecto de otros metales. Estas propiedades se resumen en la lista que sigue:

- Es liviano y al mismo tiempo muy fuerte. La relación fortaleza/peso es muy alta.
- Es dúctil y maleable por lo que se pueden obtener piezas de cualquier forma.
- Desde el punto de vista químico, y muy importante en sus aplicaciones, resiste la corrosión.
- Es buen conductor de la electricidad y el calor, propiedades que combinadas con la anterior lo hacen apto para fabricar intercambiadores de calor.
- Es excelente reflector de la energía radiante por lo que se lo utiliza como componente principal de materiales aislantes en techos, también se lo utiliza, gracias a esta propiedad, para interferir el radar en aviones de guerra.
- El aluminio no es magnético ni magnetizable por lo que se lo emplea en equipos de aeronavegación.
- Es buen conductor de la electricidad.
- No es tóxico, en dosis razonables, por lo que es apto para la fabricación de instrumentos de cocina; para almacenar líquidos; embalaje; etc.

A pesar de todas estas propiedades se considera que el uso del aluminio se expandió notablemente cuando se desarrolló un método para aumentar su resistencia a la corrosión. Este método se conoce como **anodizado**. El objeto de aluminio se coloca, como ánodo, en una cuba electrolítica con una solución que puede contener ácido crómico (H_2CrO_4) o ácido sulfúrico. De esta manera se produce una capa de óxido pasivante más resistente y uniforme que la que se forma naturalmente y en consecuencia se aumenta su resistencia a la corrosión.

Si a la solución utilizada durante el anodizado se le agrega algún compuesto coloreado, éste será incorporado en la capa de óxido, depositada en la superficie del metal, confiriéndole su color al metal. Básicamente el proceso es equivalente a pintar la superficie del metal pero al incorporar la pintura en la capa de óxido ésta es más duradera y uniforme. El hecho de poder obtener piezas de aluminio de distintos colores produjo la aparición de una serie muy grande de objetos de uso cotidiano que trajo como consecuencia el aumento del consumo de aluminio del que se hacía referencia antes.

Una mezcla de alúmina con sílice ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) se emplea en la fabricación de los ladrillos refractarios para hornos. Otro uso, tal vez mucho más importante de la alúmina sea como soporte de catalizadores. En este caso, metales preciosos como el platino son dispersados sobre la superficie de la alúmina aumentando la eficiencia del metal como catalizador. Por último debemos mencionar que el

sulfato de aluminio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ se emplea como agente coagulante en la purificación del agua.

5.2.9 Aleaciones del Aluminio

El aluminio se puede alea con muchos otros metales produciendo materiales de muy variadas propiedades y aplicaciones. Las aleaciones más importantes contienen Cu, Mg, Ni, Zn y en algunos casos Ca. En la tabla siguiente se muestran las composiciones de dos de ellas. La aleación duraluminio se utiliza en la industria automotriz para fabricación de llantas y pistones.

Aleación	Al	Cu	Mg	Fe	Si	Ca
Duraluminio	95%	4%	----	1%	---	0%
Magnalium	83%	0%	15%	0%	0%	2%

MURAL DE LA CIENCIA

La ciencia es el borde cortante de un proceso constante de racionalización. El progreso científico conduce a un utopía en la que la naturaleza humana se puede expresar por completo, donde toda acción es una acción individual libre basada en el cálculo racional individual.

FULLERENOS O EL REGRESO DEL HIJO PRÓDIGO DEL CARBONO

Hijos de un mismo padre, el elemento carbono, los “hermanos” grafito y diamante, tuvieron –en diciembre de 1985– que soportar el regreso de un héroe, aunque durante siglos estuvo ausente de la familia.

Así es que, después de siglos, se dio a conocer, al “hijo pródigo del elemento carbono”, el C₆₀, más conocido como Fullerenos, denominado así por el nombre del arquitecto norteamericano Buckminster Fuller, creador de las cúpulas geodésicas.

Esta molécula formada por la disposición estable de sesenta átomos de carbono forman un esferoide de tipo “pelota de fútbol” y presenta una simetría extraordinaria con los enlaces simples y dobles dispuestos en veinte hexágonos y doce pentágonos. Además, da pruebas de una asombrosa versatilidad química y no es menos notable por sus propiedades físicas, como la resistencia al choque o la superconductividad.

Eleguida como “molécula del año” en 1991, puso de relieve que el viejo y querido carbono- fiel camarada de los químicos- tenía secretos que eran capaces de generar una verdadera revolución tecnológica, valiéndole a su descubridor, el Dr. Smaley, el premio Nobel de química en el año 1996, junto a los Dres. Kroto y Robert Curl.

Estudios posteriores revelaron la existencia de otros “hijos pródigos”, como los “nanotubos de carbono”, preparados por primera vez, por Sumio Iijima, un microscopista de la corporación japonesa NEC.

Los nanotubos de carbono, por ejemplo, pueden revolucionar la electrónica, porque pueden actuar como “alambres” de nanoescala.

Si bien, se está en la fase experimental, tal vez en los próximos años podamos decir que estamos nanoalambreando nuestro futuro.

*Bernadette Bensaude- Vincent . Isabelle Stenger. Historia de la Química (1997).Addison-Wesley. Madrid.
Andoni Garritz. Nanotecnología II. Nanotubos de carbono. Educación Química.(2001). 12,2 pp67-68*

peso atómico de los elementos que integran la familia. En verdad es incluso dudoso que este estado, exista realmente en el estaño y en el plomo. La resistencia de estos dos elementos a aceptar estados de oxidación negativos es otra prueba del aumento del carácter metálico a medida que aumenta el número atómico en el grupo.

En lo que se refiere a los estados de oxidación positivos las electronegatividades reducidas y particularmente las de los miembros más pesados del grupo, indican con claridad esta posibilidad.

La estructura electrónica de los niveles de valencia de los elementos de este grupo es: ns^2np^2 lo que sugiere la existencia de estados de oxidación II y IV que corresponden respectivamente a la intervención de los dos electrones p o de los electrones s y p. El estado de oxidación +2 se va haciendo cada vez más importante a medida que aumenta el peso atómico, es decir a medida que se desciende en el grupo.

Las propiedades físicas y químicas de los elementos de este grupo se relacionan con la estructura electrónica y con las estructuras de los sólidos tal vez como en ningún otro grupo de la Tabla Periódica. Así, por ejemplo, el carbono en su variedad diamante, forma una molécula gigante o macromolécula en la cual la longitud de enlace C-C es 0.154 nm. Esta estructura se muestra en la Figura 6-1.

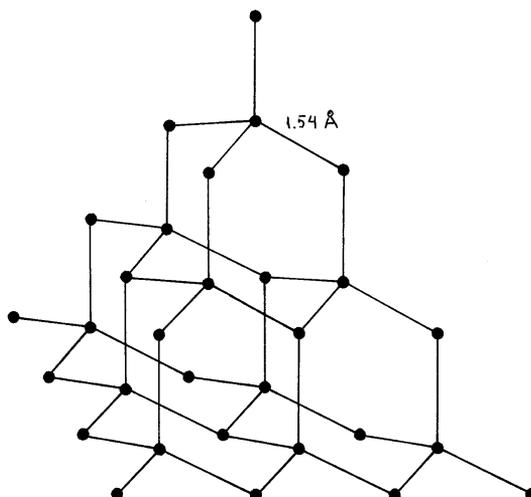


FIGURA 6-1: Estructura del diamante

En cambio, en el grafito (Figura 6-2) la longitud de enlace es 0.1415 nm y la distancia interplanar es 0.335 nm y la estructura es en capas. Entre las capas existen fuerzas de Van der Waals que las mantienen unidas; dado que estas fuerzas son relativamente débiles, es posible deslizar con mucha facilidad los planos del grafito lo que le confiere, entre otras, la propiedad de ser buen lubricante.

De los otros miembros del grupo se puede decir que tanto el silicio como el germanio presentan estructuras semejantes a la del diamante y que el estaño y el plomo tienen estructuras de macromoléculas metálicas gigantes.

Ya se dijo que al descender en el grupo el radio atómico aumenta y el enlace entre átomos se hace más débil, además los electrones exteriores se hacen más deslocalizados por lo que aumenta la conductividad eléctrica. En otras palabras el carácter metálico aumenta hacia abajo: el carbono es no metal y bajo la forma de diamante no conduce la corriente eléctrica; silicio y germanio son semiconductores y el estaño y el plomo son netamente metálicos.

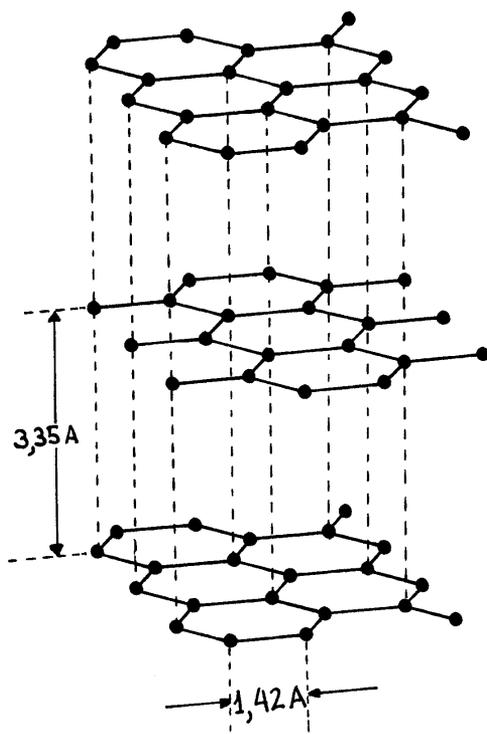


FIGURA 6-2: Estructura del grafito

Otra de las características presentadas por dos de los elementos de este grupo (C y Si) es la posibilidad de formar cadenas consigo mismo. Esta tendencia disminuye marcadamente al pasar del carbono al silicio, para desaparecer prácticamente en los miembros más pesados de la familia. Tal como se puede observar en la tabla siguiente, la energía de los enlaces disminuye a medida que aumenta el número atómico lo que podría explicar la disminución de la tendencia a formar cadenas a medida que se desciende en el grupo.

Unión	energía [kJ/mol]
C-C (diam)	355,6
Si-Si	209,2
Ge-Ge	167
Sn-Sn	155

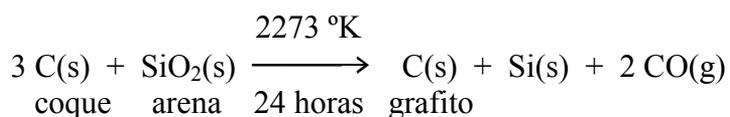
6.2 Abundancia y extracción

Del carbono se encuentran en la naturaleza tres isótopos de los cuales el ^{12}C es el más abundante (98.8%); el ^{13}C (1.11%) y trazas del isótopo ^{14}C que es radioactivo. Este último proporciona el fundamento para la técnica de fechado radiométrico. En efecto, todos los sistemas que incluyen el carbono en su composición y en especial los organismos vivos, contienen una proporción representativa del isótopo ^{14}C que se supone se mantiene constante. En el caso particular de los organismos vivos, esta concentración permanece constante mientras el organismo permanece con vida pues una vez muerto no puede reponer la cantidad de este isótopo que desaparece por el decaimiento natural. Si se supone que la concentración de este isótopo no ha cambiado con el tiempo, lo que no es improbable dado que el ^{14}C se forma en la alta atmósfera a través de procesos naturales; entonces es posible, midiendo la concentración del isótopo en un fósil deducir su edad. La técnica permite determinar la antigüedad de objetos con una precisión aproximada al 5%.

El carbono aparece formando innumerables compuestos y también en estado elemental como diamante (fundamentalmente en Sudáfrica), como grafito (existen yacimientos en Alemania; Sri Lanka y en el territorio de la ex Unión Soviética); como carbón con distintos grados de pureza hay yacimientos en muchos lugares del mundo.

En orden de abundancia, los carbonatos son los minerales más abundantes que lo contienen. El dióxido de carbono es una pieza clave en el ciclo del carbono en la naturaleza.

Tanto la demanda de grafito como la de diamante excede la extracción por lo que poseen alto valor comercial en particular el diamante. Aproximadamente el 70% del grafito se produce por el proceso *Acheson* que consiste en la recristalización (proceso que se denomina técnicamente *grafitización*) de coque en hornos eléctricos en presencia de sílice. El grado de grafitización depende de la temperatura y el tiempo que se mantiene a la misma. El proceso puede representarse mediante la siguiente reacción química:



Los diamantes industriales se producen calentando grafito en presencia de un catalizador de rodio (Rh) a 3273 °K y una presión del orden de 100.000 atmósferas. Estos diamantes, sin embargo no tienen valor como gemas debido a su tamaño pequeño y a las impurezas que contienen. Los diamantes industriales se emplean como abrasivos en la fabricación de brocas y herramientas de corte.

El silicio es el segundo elemento más abundante y aparece fundamentalmente como SiO_2 y silicatos. Tanto la arena como el cuarzo son formas de sílice. De los silicatos, se conocen más de mil minerales. Los silicatos más importantes son, por sus aplicaciones, el asbesto; caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); mica; talco y zeolitas (alúminosilicatos).

Otros minerales que lo contienen son el granito, feldespato, etc. El silicio está presente en el Sol y las estrellas y es el mayor componente de los aerolitos.

El silicio se produce por varios métodos con distintos grados de pureza. Uno de ellos emplea como materia prima algún haluro de silicio (SiX_4) el cual es reducido con hidrógeno según la reacción química siguiente:



Si se trata del yoduro es posible realizar la descomposición térmica sobre un alambre caliente. Otra vía de obtención de silicio con un grado de pureza mayor consiste en la descomposición térmica del silano (SiH_4).

El silicio que se utiliza para la fabricación de "chips" electrónicos debe ser de un grado de pureza muy elevada (la cantidad de impurezas debe ser menor que 10^{-9} %). Para obtener silicio con este grado de pureza se utiliza el método de **refinación zonal**.

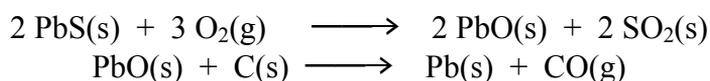
El método de refinación zonal consiste en calentar una varilla de silicio en uno de sus extremos hasta lograr la fusión de esta zona. Las impurezas son siempre más solubles en el metal líquido de manera que se concentrarán en dicha zona. A continuación se desplaza lentamente la zona de calentamiento hacia el otro extremo de manera que las impurezas migran en el mismo sentido y se van acumulando. Finalmente en el último paso y cuando se llega al extremo se corta la barra y se elimina el extremo que contiene todas las impurezas.

El germanio es un elemento poco abundante, se estima que hay unos 7 g/ton de mineral. El estaño también es relativamente escaso siendo la casiterita (SnO_2) el mineral más importante que lo contiene. La cantidad de plomo se estima en unas 15 ppm (partes por millón) siendo su principal mineral la galena (PbS).

El germanio con alto grado de pureza se obtiene por un proceso semejante al utilizado con el silicio. El cloruro de germanio se purifica por destilación y luego se lo hidroliza dando el óxido el que finalmente es reducido con hidrógeno y el producto purificado por zonas.

Tanto el estaño como el plomo se extraen de los minerales de diferentes maneras siendo la más utilizada la reducción del óxido con carbón. La purificación se realiza disolviéndolos primero con un ácido y luego depositándolos puros electroquímicamente.

Otro método utilizado en la extracción del plomo a partir de la galena es un proceso en etapas, de las cuales la primera es la **tostación** (calentamiento en presencia de oxígeno para eliminar el azufre como dióxido de azufre) y finalmente la reducción con carbón. Este proceso se puede representar mediante las siguientes reacciones:



6.3 Alotropía

A las diferentes formas en que aparece un elemento se las denomina **alótropos**. Los alótropos suelen presentar diferentes propiedades físicas y químicas. Existen varios tipos de alotropía dependiendo de la estabilidad y posibilidad de coexistencia de los distintos alótropos.

Si los alótropos pueden existir todos en condiciones particulares de temperatura y presión; no existe una temperatura de transición y alguno de los alótropos es más estable que los demás, se dice que este es un caso de **monotropía**. El carbono, en sus formas grafito y diamante es un ejemplo de monotropía, cuyas estructuras han sido mostradas más arriba.

Con respecto a la estructura del **diamante** la misma puede explicarse sobre la base de la hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del carbono. La extraordinaria dureza del diamante es consecuencia directa de tal estructura puesto que la destrucción de la misma requeriría la ruptura de muchos enlaces y la falta de conductividad eléctrica es la consecuencia del apareamiento completo de todos los electrones. El carácter de gema se debe a una combinación de las propiedades de dureza, transparencia e índice de refracción extraordinariamente grandes.

La estructura del **grafito** se puede explicar basándose en la hibridación sp^2 de los orbitales del carbono, resultando la disposición en planos de los átomos de carbono. En la estructura del grafito los orbitales p que no participan del enlace con otros átomos de carbono quedan por encima y por debajo del plano, superponiéndose lateralmente entre ellos y dando lugar a un sistema de electrones π deslocalizado por encima y por debajo del plano. Los electrones que se encuentran en esta nube tienen mayor movilidad y son los responsables de la conductividad eléctrica del grafito.

Desde el punto de vista termodinámico, el grafito es aproximadamente 3 kJ/mol más estable que el diamante. Ambos alótropos pueden coexistir a 300 °K a una presión de aproximadamente 15000 atm, sin embargo la velocidad de transformación es muy lenta lo que permite explicar la persistencia del diamante en condiciones comunes.

El carbono también existe en otras formas conocidas como: **coque**, **carbón** y **negros de humo**; todas estas variedades son amorfas y su estructura no es uniforme, algunas teorías indican que en realidad son agregados microcristalinos, es decir que hay núcleos muy pequeños de grafito que se agrupan al azar constituyendo una estructura amorfa. Recientemente, aproximadamente en 1980 se han aislado y preparado otras formas de carbono puro que pueden considerarse como alótropos del carbono por este trabajo sus descubridores recibieron el Premio Nobel. Estas formas son los "**Buckminsterfullerene**" o simplemente **fullerenos**, que se obtuvieron cuando se vaporizó grafito en un láser. Están constituidos por moléculas de un número elevado de átomos de carbono (los más conocidos son el C_{60} y el C_{70}). Tienen forma casi esférica y presentan anillos de seis átomos de carbono unidos por anillos de cinco átomos de carbono en una secuencia perfectamente establecida. Conservan la naturaleza deslocalizada del grafito y tanto en su interior como en su exterior son un mar de electrones π .

El nombre fue dado en honor al arquitecto Buckminster Fuller que fue quién diseñó el domo geodésico, estructura que está formada por anillos de seis nudos unidos por anillos de cinco nudos tal como en las moléculas de los fullerenos. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos aún son objeto de estudio en laboratorios científicos de todo el mundo.

La otra nueva forma de carbono que se mencionaba antes son los denominados **nanotubos** que son verdaderos tubos de dimensiones del orden del nanómetro. Su estructura puede imaginarse como la de un plano de grafito que es plegado formando un cilindro. Este cilindro puede estar abierto en los extremos o bien cerrado uno o ambos extremos con media molécula de fullereno. Las aplicaciones potenciales de estas formas de carbono son muchas y abarcan desde las comunicaciones, almacenamiento de la información y producción de nuevos fármacos.

En la Figura 6-3 se muestran las estructuras de algunos de los fullerenos.

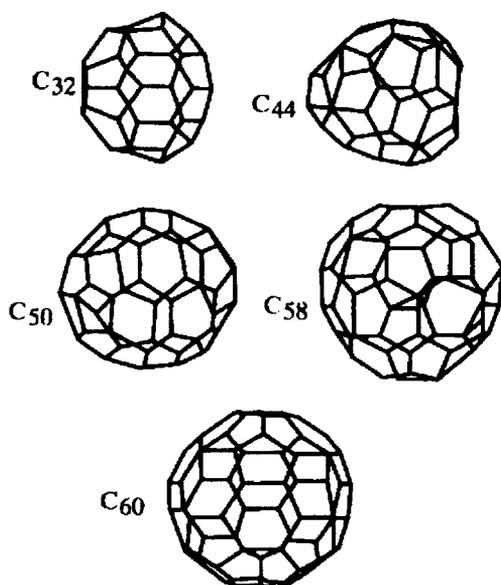
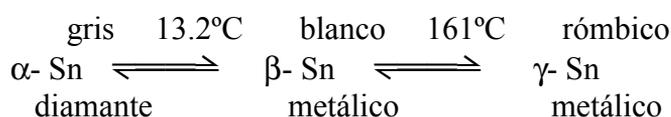


FIGURA 6-3: Estructuras de algunos fullerenos

Cuando los alótropos no pueden coexistir, es decir hay temperaturas de transición perfectamente definidas y cada alótropo es estable en un determinado rango de temperatura, se dice que es un caso de *enantiotropía*. Un ejemplo de este tipo de alotropía es el estaño que presenta tres formas o alótropos denominados α -Sn, β -Sn y γ -Sn, los que se vinculan a través del siguiente equilibrio:



a la forma gris o α -Sn se la conoce como "peste" del esta\u00f1o y es responsable de conferir una fragilidad muy marcada al s\u00f3lido, de manera que cuando se prepara una pieza de esta\u00f1o es importante cuidar las condiciones en las que se la enfr\u00eda para evitar la aparici\u00f3n de este al\u00f3tropo.

Los otros miembros de este grupo (Si, Ge y Pb) existen en una sola forma estructural.

El silicio y el germanio, debido a su imposibilidad de formar enlaces de tipo $p\pi-p\pi$, s\u00f3lo presentan estructuras tipo diamante. En ellos los electrones enlazantes est\u00e1n atra\u00eddos con menor fuerza por la carga nuclear, lo permite que a\u00fan a temperatura ambiente algunos de estos electrones se separen de sus enlaces covalentes y sean capaces de conducir la corriente el\u00e9ctrica, este fen\u00f3meno se incrementa con el calentamiento o por acci\u00f3n de la luz. Debido a esta propiedad se los conoce como semiconductores intr\u00ednsecos, esta propiedad puede ser explicada por *Teor\u00eda de Bandas* y es la base del uso de estos elementos en los transistores y la industria electr\u00f3nica.

6.4 Consideraciones generales sobre la reactividad qu\u00edmica

En general se puede afirmar que la reactividad de estos elementos aumenta a medida que se desciende en el grupo. De todos los elementos del grupo, solamente el esta\u00f1o y el plomo est\u00e1n por encima del hidr\u00f3geno en la serie electroqu\u00edmica.

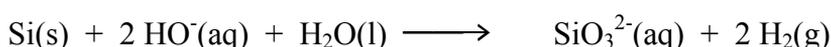
A temperaturas ordinarias el silicio es inerte frente al aire, pero a temperaturas elevadas reacciona con el oxígeno formando una capa de sílice que impide el posterior ataque, con el nitrógeno y con el cloro formando nitruro de silicio y cloruro de silicio respectivamente.

El carbono reacciona con los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados y en caliente; en el primer caso la reacción que ocurre es la siguiente:

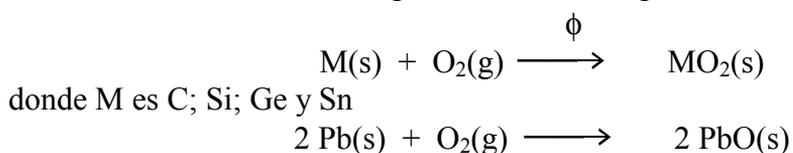


En cambio el silicio solamente reacciona con el ácido fluorhídrico permaneciendo inalterado frente al ataque con otros ácidos.

Todos los elementos del grupo, con excepción del carbono, reaccionan con los álcalis, por ejemplo, para el silicio la reacción correspondiente es:



Todos los elementos del grupo, excepto el plomo, reaccionan directamente con el oxígeno para producir los dióxidos. Este hecho será explicado en detalle un poco más adelante. Las reacciones generales son las siguientes:



6.5 Estados de oxidación

Los compuestos de carbono y silicio son fundamentalmente covalentes mientras que los de estaño y plomo presentan un carácter iónico mayor.

Los elementos del grupo presentan dos estados de oxidación, +II y +IV, cuya estabilidad relativa cambia a medida que se desciende en el grupo. El cambio de estabilidad de los estados de oxidación se esquematiza en la tabla siguiente:

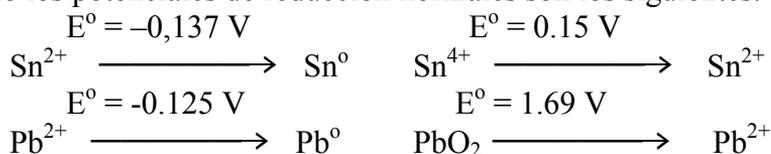
	II	IV
C	baja	alta
Si		
Ge	↓	↑
Sn		
Pb	alta	baja

Es posible explicar esta transición en la estabilidad relativa de los estados de oxidación mediante el concepto o efecto de *par inerte*. Esta idea surge del hecho que en los átomos grandes (Sn y Pb) los electrones d y f no apantallan a los electrones exteriores como lo hacen los electrones s y p en los átomos de menor número atómico. Como resultado de este apantallamiento más deficiente, en los elementos más pesados, los electrones s exteriores están más atraídos por el núcleo y por lo tanto menos dispuestos a la formación de enlaces y en consecuencia el número de oxidación +IV resulta menos estable. El efecto de par inerte se confirmaría analizando la estabilidad de la serie de óxidos de los

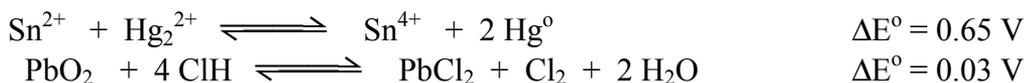
elementos del grupo. En efecto, el CO es menos estable que el CO₂; el GeO es también menos estable que el GeO₂; pero el SnO es un poco menos estable que el SnO₂; y ya en el plomo se observa que el PbO es netamente más estable que el PbO₂.

Es importante señalar que el efecto de par inerte no proporciona una explicación completa pues es sabido que los electrones no ligantes (que no participan del enlace) no son inertes en el sentido estereoquímico. Otros factores que deben ser tenidos en cuenta son, por ejemplo, la variación de las energías de enlace con otros átomos; energías de red y los potenciales de reducción. En favor del efecto de par inerte se puede decir que es una manera simple de racionalizar la variación de la estabilidad de los estados de oxidación en este grupo.

La estabilidad relativa de los estados de oxidación permite entender las variaciones en las tendencias a la reducción en estos elementos; por ejemplo, para el estaño y el plomo los potenciales de reducción normales son los siguientes:



Es así como se producen las reacciones siguientes:



6.6 Propiedades únicas del Carbono

Los elementos del Grupo IV muestran cierta tendencia a formar cadenas aunque esta tendencia varía en forma irregular en el grupo. El carbono es decididamente el único que se une a sí mismo para dar largas cadenas dotadas de una gran estabilidad. El silicio forma cadenas en los hidruros y halogenuros; el germanio también forma cadenas pero sólo han sido observadas en sus hidruros. La capacidad de formar cadenas no ha sido observada en los casos del estaño y del plomo.

Otras de las características del carbono que lo hacen un elemento especial es la posibilidad de generar compuestos cuya estructura puede explicarse sobre la base de distintas hibridaciones de sus orbitales. En efecto, es posible emplear híbridos sp³; sp² y sp para formar, respectivamente, enlaces simples (de geometría tetraédrica), dobles y triples.

El número de compuestos en los que participa el carbono excede a la de todos los elementos con excepción del hidrógeno y su química es tan amplia que constituye la rama de la Química denominada Química Orgánica.

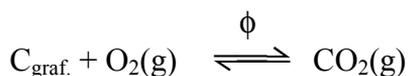
6.7 Óxidos

Todos los elementos del grupo pueden dar los óxidos en sus estados de oxidación II y IV (MO y MO₂). El silicio es el elemento del grupo que mayor afinidad muestra con el oxígeno prueba de ello es la gran variedad de compuestos que forma con él (silicatos) los que serán discutidos más adelante.

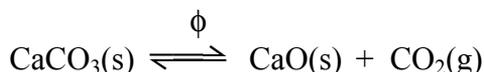
El dióxido de carbono (CO₂) es un gas incoloro, inodoro y más denso que el aire. El sólido tiene una temperatura de sublimación de 195.2 °K y se lo conoce vulgarmente como "hielo seco". En el laboratorio se lo puede preparar por descomposición de un carbonato con un ácido, por ejemplo:



También se obtiene el dióxido de carbono por combustión completa del carbono o de los combustibles que lo contienen:

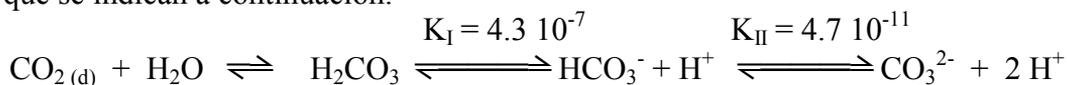


La descomposición térmica de los carbonatos, da los óxidos correspondientes y CO₂ tal como ocurre en la preparación de la cal viva:



El dióxido de carbono es también producido en la industria como resultado de numerosos procesos de fermentación. Sus usos principales están en la industria de las bebidas gaseosas; de la cerveza y otras bebidas alcohólicas fermentadas; en extinguidores de incendio y también se lo utiliza como refrigerante en estado sólido (hielo seco).

El dióxido de carbono es el anhídrido del ácido más importante de los ácidos simples que forma el carbono. En solución acuosa, el gas produce los equilibrios que se indican a continuación.



Si se supone que todo el dióxido de carbono disuelto en el agua se transforma en ácido carbónico las constantes de equilibrio que se indican son las correctas. Sin embargo, debe señalarse que no todo el gas que se disuelve se encuentra como ácido carbónico sino que una porción importante permanece como CO₂ débilmente hidratado.

El dióxido de silicio o sílice (SiO₂) presenta tres variedades alotrópicas (enantiotropía) conocidas como: **cuarzo**, **tridimita** y **crystalita**.



La crystalita es estable hasta alcanzar el punto de fusión (1978 °K). También existen las denominadas formas α de cada uno de ellos con temperaturas de transición bien definidas. En rigor, el dióxido de silicio no existe como moléculas discretas sino que en realidad forma una macromolécula en la que cada átomo de silicio se encuentra rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está compartido por dos tetraedros; de esta forma resulta la estequiometría media con que se representa al compuesto: SiO₂. En los tres alótropos que se indicaron más arriba, los tetraedros se disponen de diferentes maneras.

Cuando la sílice se hidrata forma partículas de tamaño muy pequeño constituyendo un gel coloidal que es la base de una extensa química coloidal. Este mismo gel si es desecado, es capaz después, de retener agua muy tenazmente.

Cualquier forma de sílice que es calentada hasta la temperatura de reblandecimiento, temperatura un poco por debajo del punto de fusión, y se la deja enfriar lentamente, produce una sustancia vítrea que constituyó el primer vidrio producido por el hombre.

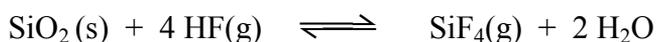
La sílice es resistente a la acción de los ácidos, excepto del HF.

Si representamos al vidrio como SiO_2 para mayor sencillez, el ácido fluorhídrico es capaz de disolverlo lo que lo hace útil para su grabado; ejemplos de ello son las divisiones de los termómetros y los dibujos grabados en vajillas y cerámicas.

Esta acción se atribuye a la formación de iones fluorsilicatos como indica la ecuación:



Esta disolución produce un grabado liso mientras que el FH(g) produce una superficie mate o esmerilada debido a la siguiente reacción:



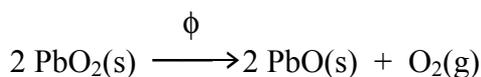
Otro compuesto del flúor, el ácido hidrofluorsilícico, reacciona con el sodio y el potasio formando sales llamadas fluorsilicatos o silicofluoruros. También es soluble en álcalis según la reacción:



Los dióxidos de germanio, estaño y plomo (GeO_2 ; SnO_2 ; PbO_2) son iónicos y también presentan carácter anfotérico.

El dióxido de germanio se obtiene calentando el elemento en presencia de oxígeno o por oxidación con ácido nítrico concentrado. Si se lo obtiene por hidrólisis del tetracloruro de germanio el producto tiene características de gel pues el óxido está hidratado. El óxido anhidro, que es un polvo blanco con un aspecto muy similar al de la sílice, es muy poco soluble en ácidos pero se disuelve en álcalis produciendo los germanatos, nombre que engloba a una serie de iones con distinto grado de hidroxilación e hidratación.

De acuerdo a lo que se dijo anteriormente con respecto a la estabilidad de los estados de oxidación, el dióxido de plomo se descompone, por calentamiento, produciendo el monóxido y liberando oxígeno de acuerdo con la reacción siguiente:

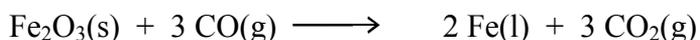


El mineral del dióxido de estaño es la casiterita que es insoluble en agua y relativamente inerte frente a ácidos y álcalis diluidos.

El monóxido de carbono es un gas incoloro, muy poco soluble en agua y extremadamente tóxico aún en bajas concentraciones. Su toxicidad se debe a su elevada capacidad de combinación con la oxihemoglobina de la sangre. La oxihemoglobina es responsable del transporte de oxígeno a las células mediante la

formación, en los alvéolos pulmonares, de un complejo relativamente estable. El monóxido de carbono forma un complejo (carboxihemoglobina) mucho más estable por lo que desplaza al oxígeno impidiendo de esta forma su transporte hasta las células.

El buen poder reductor del monóxido de carbono frente a los óxidos metálicos a elevadas temperaturas lo hace muy útil en metalurgia. Actuando como reductor se oxida a dióxido de carbono. Por ejemplo, se lo emplea en la metalurgia del hierro donde es capaz de reducir el óxido de hierro a metal. La reacción es fuertemente exotérmica y la temperatura alcanzada es superior a la temperatura de fusión del hierro por lo que se lo obtiene líquido:



Con algunos metales como el Ni reacciona dando compuestos complejos como el tetracarbonil níquel (0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

En presencia del catalizador adecuado el monóxido de carbono puede hidrogenarse para dar metanol que es el compuesto base para obtener toda una serie de productos orgánicos.

El monóxido de carbono se produce cuando el carbono o sus derivados combustibles se queman con cantidades pobres de oxígeno. Industrialmente se lo obtiene mezclado con hidrógeno, por reducción del vapor de agua con coque caliente (proceso del gas de agua que ya fuera descrito cuando se describió al hidrógeno).

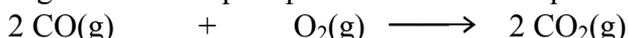
En el laboratorio se prepara por deshidratación, con ácido sulfúrico, del ácido fórmico (H_2CO_2) o del ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) según las siguientes reacciones:



y

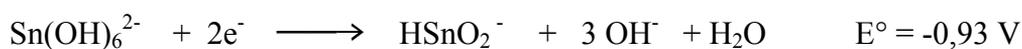


En presencia de oxígeno se oxida para producir el dióxido que es más estable:



El monóxido de plomo se conoce en dos modificaciones. La primera es una forma roja, estable a baja temperatura, perteneciente al sistema tetragonal denominada variedad α . La otra es una forma rómbica, estable a temperatura elevada, de color amarillo llamada β . No se conoce con precisión la temperatura de transición entre ambas formas, sin embargo, se sabe que su interconversión es un proceso lento. Tanto el monóxido de estaño como el de Pb, son fácilmente solubles en disoluciones de ácidos fuertes o de bases fuertes. Las disoluciones de SnO en bases fuertes, contienen probablemente el ión estannito: $(\text{SnO}_2)^{2-}$ o $(\text{SnO}.\text{OH})^-$. Estas disoluciones son fuertemente reductoras. De manera opuesta las disoluciones que contienen el ión plumbito $[(\text{PbO}.\text{OH})^-]$ son estables frente a los oxidantes. Este comportamiento se explica mediante el análisis de los correspondientes potenciales normales de reducción:





Los monóxidos de germanio, estaño y plomo son inestables y se descomponen por calentamiento. A modo de ejemplo la reacción siguiente muestra la descomposición del monóxido de germanio:



En contraste con el SnO_2 que es térmicamente estable ($T_f = 1400 \text{ }^\circ\text{K}$), el PbO_2 comienza a perder oxígeno por debajo de los $373 \text{ }^\circ\text{K}$ para formar Pb_3O_4 que puede considerarse como una mezcla del monóxido y dióxido ($\text{Pb}_3\text{O}_4 = \text{PbO}_2 + 2 \text{PbO}$). Este óxido mixto se descompone por calentamiento liberando oxígeno según la reacción siguiente:

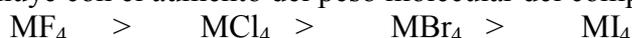


6.8 Haluros

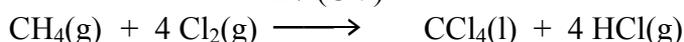
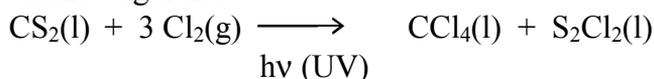
Todos los dihaluros de estaño y plomo son conocidos. No han podido ser preparados el tetrabromuro de plomo (PbBr_4) ni el de yodo (PbI_4) hecho que puede explicarse por el fuerte carácter oxidante del plomo (IV) y el poder reductor del Br^- y del I^- .

Los tetracloruros (MCl_4) existen como moléculas simples y a temperatura ambiente son líquidos volátiles. En general la estabilidad térmica disminuye a medida que se desciende en el Grupo.

Para los tetrahaluros de un mismo elemento se encuentra que su estabilidad térmica disminuye con el aumento del peso molecular del compuesto:



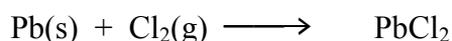
El tetracloruro de carbono puede prepararse de varias formas que se ejemplifican mediante las reacciones siguientes:



Los demás tetracloruros pueden prepararse por acción directa del cloro sobre el elemento:

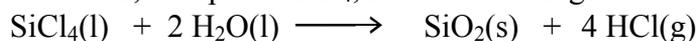


en el caso del plomo la reacción que ocurre es la siguiente:



El PbCl_2 y el PbI_2 pueden prepararse por precipitación en solución acuosa.

Todos los tetracloruros, excepto el CCl_4 , se hidrolizan según la reacción general:



6.9 Hidruros

El silicio y el germanio producen hidruros denominados silanos y germanos respectivamente. Ambos responden a la fórmula general M_nH_{2n+2} , donde M puede ser Si o Ge. Para nombrarlos se emplean los prefijos di, tri, etc. para indicar el número de átomos de Si o Ge, que se encuentran en la molécula. El valor máximo para el Si es $n=6$ y para el Ge $n=3$.

Sólo destacaremos con respecto a estos compuestos que son fuertemente reductores; así, por ejemplo, los hidruros de silicio son capaces de reducir al permanganato de potasio a bióxido de manganeso, el mercurio II a mercurio I y el hierro III a hierro II.

Veremos con posterioridad que ciertos derivados orgánicos de los silanos (alquil y aril holosilanos) merecen mención especial por cuanto constituyen el punto de partida para la preparación de las siliconas, compuestos de amplia aplicación práctica.

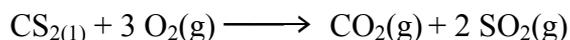
El estaño y el plomo solamente forman los hidruros SnH_4 y PbH_4 . Estos hidruros metálicos son mucho menos estables térmicamente que los correspondientes compuestos de los otros miembros del grupo, decreciendo la estabilidad a medida que aumenta el número atómico del átomo central. Así la descomposición de los hidruros para producir el elemento e hidrógeno tiene lugar a las temperaturas que se indican a continuación:



Estos compuestos, al igual que los hidruros de silicio y germanio, son reductores.

6.10 Sulfuros

El disulfuro de carbono (CS_2) se prepara en gran escala por reacción directa de los elementos. Se trata de un líquido amarillo pálido que es volátil ($T_e = 319.4^\circ K$) e insoluble en agua. En el aire se quema con facilidad de acuerdo con la siguiente reacción:



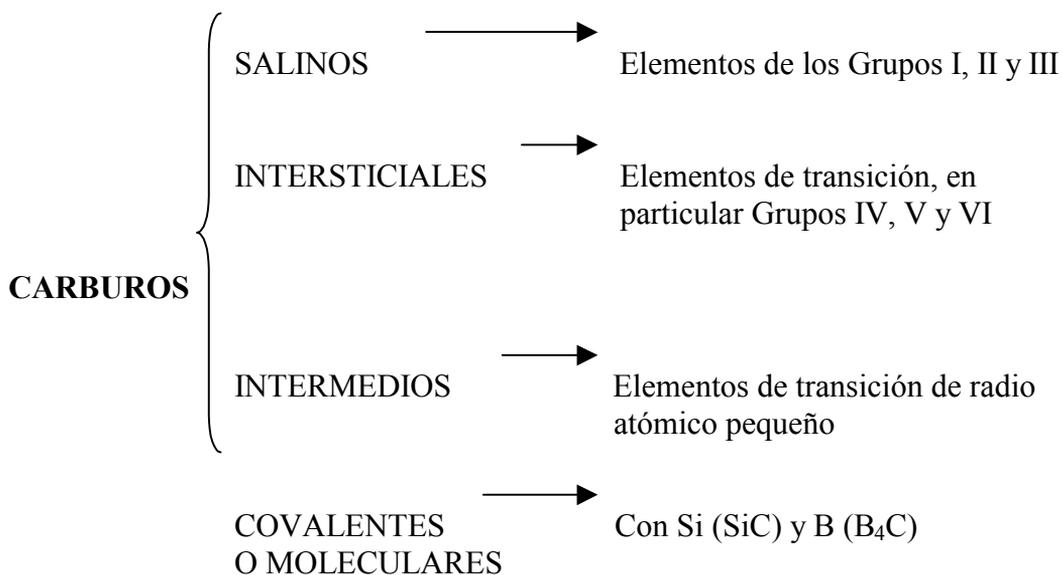
El disulfuro de carbono es extensamente utilizado como solvente y como materia prima en la preparación del tetracloruro de carbono tal como se indicó más arriba.

No se conoce el disulfuro de plomo y los restantes elementos del grupo producen el disulfuro por reacción directa con azufre, en todos los casos el compuesto obtenido responde a la fórmula general MS_2 . Los disulfuros de silicio y germanio son sólidos cristalinos que se hidrolizan con facilidad. Los compuestos SiS_2 y GeS_2 contienen cadenas con grupos tetraédricos MS_4 unidos entre sí por los átomos de azufre. El SnS_2 presenta una red de tipo CaI_2 en la cual cada átomo de Sn está rodeado por seis átomos de azufre.

6.11 Carburos

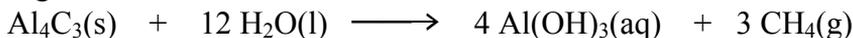
Cuando el carbono se combina con elementos con menor o muy similar electronegatividad se producen compuestos denominados carburos. Debe señalarse que no se consideran carburos a los compuestos hidrogenados.

La clasificación de los carburos se muestra a continuación:

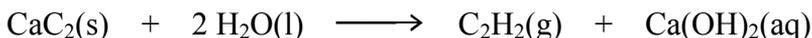


Los métodos generales de preparación de los carburos incluyen desde la combinación directa de los elementos a temperaturas elevadas (2473 °K o mayores); reacción del óxido de un metal con carbono; tratamiento de un metal con el vapor de un hidrocarburo. Los carburos acetilénicos (formados con Cu, Ag, Au, Zn y Cd) se preparan pasando acetileno por soluciones de las sales metálicas. Los carburos de cobre y plata son explosivos y sensibles tanto al calor como a la percusión.

Los carburos de tipo salino que contienen el ión C⁴⁻ liberan metano por hidrólisis y es por eso que a veces se los denomina metánicos. Los carburos de berilio y aluminio son de este tipo y la hidrólisis del último puede representarse mediante la reacción siguiente:



Los carburos que contienen el ión C²⁻ producen acetileno por hidrólisis y por eso se los denomina acetilénicos; por ejemplo el CaC₂ se hidroliza según la reacción:

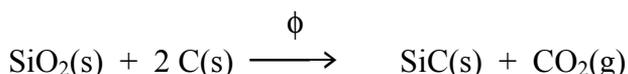


En los carburos intersticiales los átomos de carbono ocupan los huecos octaédricos de la distribución compacta de los átomos del metal. Esta estructura explica las características más salientes de estos carburos: puntos de fusión elevados (3273 - 5073 °K), gran dureza y conductividad eléctrica metálica. La existencia de electrones libres en la estructura del metal no se ve alterada por la inserción de los átomos de carbono y al mismo tiempo éstos últimos estabilizan la red aumentando la dureza y el punto de fusión. Para que se de esta situación, el tamaño de los huecos octaédricos debe ser lo suficientemente grande, como para acomodar al átomo de carbono sin que se produzca una distorsión apreciable. Esta condición limita los metales que pueden producir estos carburos a aquellos de radio atómico mayor (en general debe ser mayor que 0.13 nm).

Los carburos intermedios están formados por metales con un radio inferior a 0.13 nm (Cr, Mn, Fe, Co y Ni son algunos ejemplos). En estos carburos la estructura del metal es fuertemente distorsionada por la incorporación de los átomos de

carbono y dada las distancias de separación se puede considerar que los átomos de carbono interactúan entre ellos de manera que cuando estos carburos son hidrolizados producen una mezcla de hidrocarburos (se llegan a producir hidrocarburos sólidos, líquidos y hasta carbono libre).

Los carburos covalentes típicos se forman con los dos elementos que más se parecen al carbono en cuanto a tamaño y electronegatividad. Estos elementos son el silicio y el boro. El carburo de silicio se conoce con el nombre de carborundo es un material muy duro y químicamente estable. El carburo de silicio se produce por reducción, con carbón, de la sílice en un horno eléctrico según la siguiente reacción:



De la misma manera se obtiene el carburo de boro el que también es una sustancia muy dura e inerte químicamente.

6.12 Compuestos oxigenados del Silicio: silicatos naturales

El SiO_2 es un óxido ácido y es, en consecuencia, el potencial anhídrido de una serie de ácidos silícicos. Sin embargo, no ha sido posible aislar ninguno de ellos al estado puro. Las preparaciones del mono y del hemihidrato (H_2SiO_3 y $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) no han sido confirmadas. Los intentos de preparación de los mismos por tratamiento de un silicato soluble con un ácido fuerte dan origen únicamente a un gel de dióxido hidratado.

En cambio, se han preparado silicatos de los metales alcalinos y en la naturaleza se encuentran muchos silicatos de estructuras complejas. Los silicatos alcalinos son los únicos solubles en agua.

En todos los silicatos, la unidad estructural básica es el tetraedro SiO_4^{4-} que se muestra en la Figura 6-4.

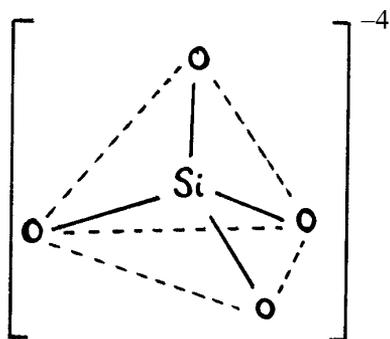


FIGURA 6-4: Geometría del ión silicato.

Si se tiene en cuenta la escala de electronegatividades de Pauling, el enlace Si-O tiene un elevado porcentaje de carácter iónico, por ello, la unión de estos tetraedros no se realiza a través de las caras ni a través de las aristas debido a la repulsión de los Si^{4+} centrales; en cambio sí se produce esta unión a través de los vértices tal como se muestra en la Figura 6-5 donde se utiliza como ejemplo el ión $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$:

En los silicatos naturales y artificiales los aniones los constituyen grupos discretos o polímeros del tetraedro mencionado, aunque a veces aparecen otros aniones junto a ellos, por ejemplo: F^- , OH^- , etc. Los cationes necesarios para mantener la neutralidad eléctrica pueden ser de cualquier tipo.

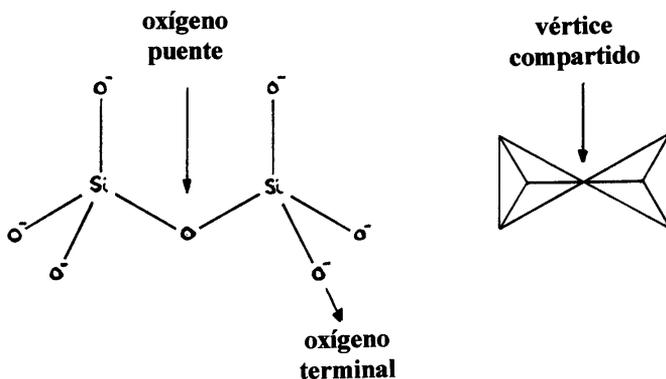


FIGURA 6-5: Estructura del ión $Si_2O_7^{2-}$ mostrando la unión por un oxígeno puente y cómo comparten los vértices.

La clasificación de estas estructuras puede hacerse de acuerdo al aspecto espacial que presentan. De este modo se tendrán estructuras espaciales restringidas; cadenas, bandas y láminas infinitas y finalmente grupos tridimensionales infinitos.

a) Estructuras espaciales restringidas:

El topacio y el berilo son ejemplos de este tipo de estructuras. La fórmula estequiométrica $(SiO_3^{2-})_n$ resulta de repetir n veces la estructura unidad SiO_3^{2-} . El anión está constituido por grupos discretos de tetraedros tal como se muestra en la Figura 6-6 para el caso de $n=3$.

b1) Grupos infinitos: cadenas

Por formación de una cadena de tetraedros conectados por un vértice, resultan silicatos en forma de macroanión lineal, cuya fórmula estequiométrica $(SiO_3^{2-})_n$, resulta de repetir n veces la estructura unidad que en este caso es: SiO_3^{2-} , ver Figura 6-7.

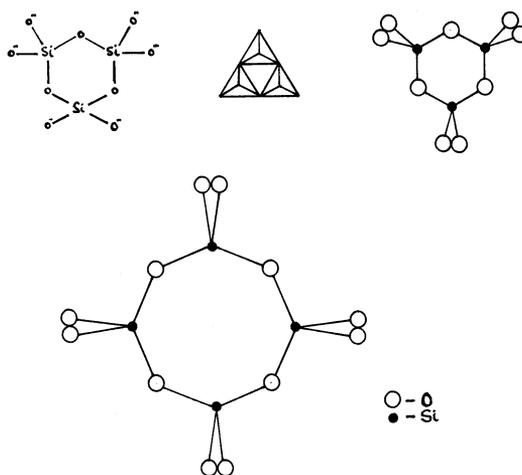


FIGURA 6-6: Estructura del anión SiO_3^{2-} y su forma polimérica para el tripolímero ($n=3$).

b2) Grupos infinitos: bandas

El acoplamiento lateral de dos cadenas como la presente, lleva a un anión con forma de banda o cinta, cuya composición es $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$.

En este caso, la estructura que se repite es: $(\text{Si}_2\text{O}_5^{3-})$ que a los efectos de evitar subíndice fraccionario se la multiplica por dos resultando: $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})$. A este grupo pertenecen los minerales fibrosos conocidos como asbesto o amianto. En la Figura 6-8 se muestra un ejemplo de este tipo de estructura.

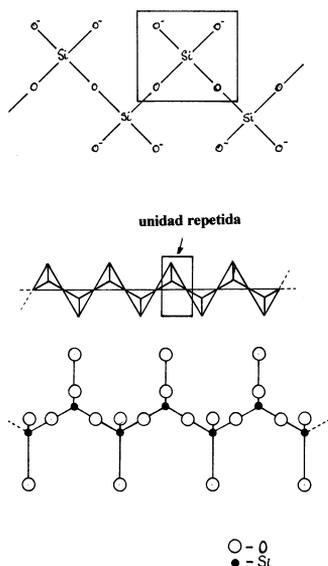


FIGURA 6-7: Forma de macroanión lineal cuya fórmula estequiométrica $(\text{SiO}_3^{2-})_n$

b3) Grupos infinitos: hojas o láminas

La extensión de las bandas precedentes en la otra dirección en el plano, da lugar a estructuras bidimensionales planas a modo de láminas u hojas como se muestra en la Figura 6-9. Los vértices de los tetraedros pueden estar dirigidos todos hacia adelante o hacia atrás, respecto del plano del papel o de manera alternada. La estequiometría responde a $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ su estructura se muestra en la Figura 6-9. Estos silicatos exfolian en hojas o planos. Son ejemplos las micas, el talco y ciertos componentes fundamentales de las arcillas como el caolín.

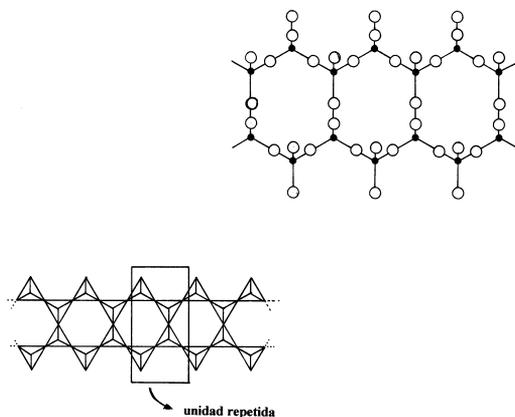


FIGURA 6-8: Estructura del anión $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ que se encuentra en minerales fibrosos conocidos como asbesto o amianto.

c) Grupos tridimensionales infinitos

Cuando todos los tetraedros están vinculados por sus cuatro vértices a otros tetraedros, resulta un retículo tridimensional de estequiometría media $(\text{SiO}_2)_n$. Las distintas capas que se superponen con placas similares generan distintos tipos de espacios según la orientación de los tetraedros, pero la estequiometría será en todos los casos la misma. De esta forma se explican las distintas especies cristalinas de sílice.

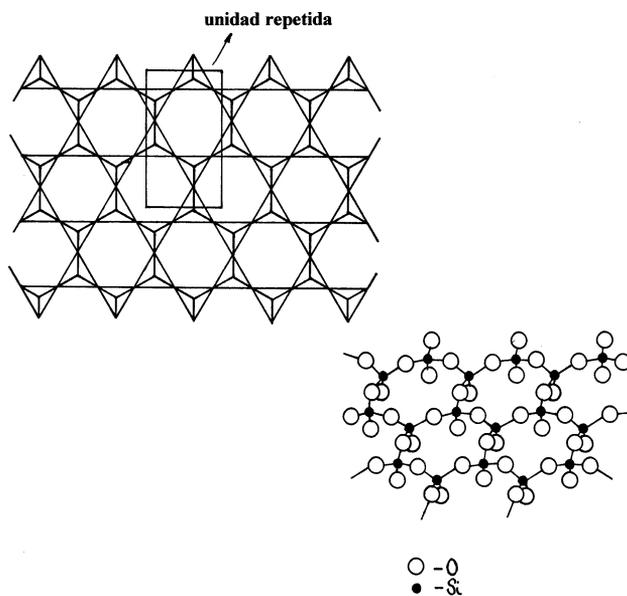


FIGURA 6-9: Estructura del ión $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ que se encuentra en las micas, el talco y ciertos componentes de las arcillas como el caolín

6.13 Usos

Los usos del diamante son fundamentalmente dos, como piedra preciosa y como elemento cortador en herramientas. En la forma de grafito, el carbono se emplea en electrodos; colectores de motores eléctricos; lubricantes; moderador en reactores nucleares y lápices. Como coque se lo emplea como reductor; como adsorbente si es de origen vegetal; como decolorante si es de origen animal. El negro de humo, es una forma amorfa de carbono que es grafitizable, se emplea en la formulación de tintas; papel carbónico; "tonner" para fotocopiadoras; pomada de zapatos y en la fabricación del caucho. El dióxido de carbono se emplea fundamentalmente como refrigerante y para extinguidores de fuego.

El silicio encuentra sus aplicaciones más importantes en las industrias de la electrónica; del vidrio y del cemento. Los silicatos se emplean en la fabricación de detergentes, pigmentos, catálisis, silicagel, zeolitas, adhesivos, cementos y en la flotación de minerales.

Dentro de los vidrios se encuentran muchos tipos con distintas propiedades que los hacen aptos para muchas aplicaciones. El denominado vidrio sódico ($\text{CaSiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) es el vidrio utilizado en las ventanas y aplicaciones similares; el conocido como borosilicato (81% $\text{SiO}_2 + 13\% \text{B}_2\text{O}_3$) tiene como nombre comercial el de vidrio Pyrex, y se lo utiliza en aplicaciones donde se requiere que el material tenga un bajo coeficiente de dilatación y sea resistente a los cambios

de temperatura; los denominados vidrios plúmbicos que contienen hasta un 8% de PbO son los conocidos como cristales finos.

Por último, la aplicación más reciente de un vidrio es la fibra óptica. La óptica física muestra que cuando la luz es transmitida a través de un medio que está rodeado por otro con un índice de refracción mayor, y si se cumplen determinadas condiciones geométricas en el sistema, la luz no puede escapar del medio interno. Este es el principio de funcionamiento de las fibras ópticas. Un esquema de la fibra óptica se muestra en la Figura 6-10.

La fibra óptica es un modo eficaz y muy veloz para transmitir datos entre computadoras. En efecto, si se emplea luz monocromática y se la envía, a través de la fibra óptica, en forma de pulsos, es muy sencillo para una computadora codificar la información. Esta información codificada viaja por la fibra hasta el otro extremo donde, otra computadora que posee el código, decodifica la información. De esta forma la información viaja a la velocidad de la luz y sufriendo pérdidas mucho menores que en otros sistemas, esto permite incrementar las distancias de transmisión sin necesidad de amplificar la señal.

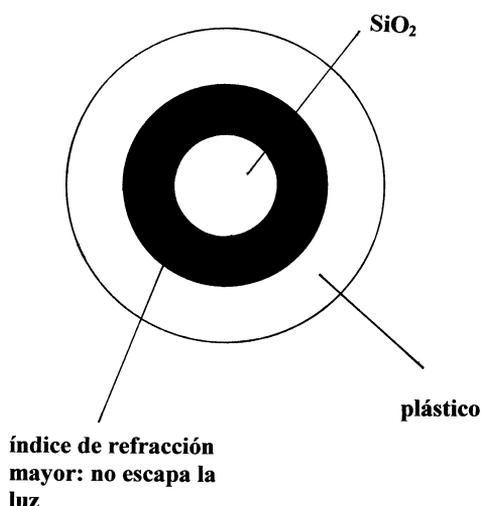
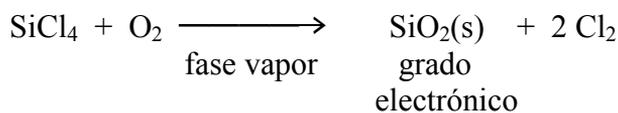


FIGURA 6-10: Esquema de la estructura de una fibra óptica.

Para su construcción se requiere utilizar sílice de muy alto grado de pureza. Para ello se recurre a la oxidación del tetracloruro de silicio previamente purificado por destilación. La etapa de oxidación se representa mediante la reacción siguiente:



Otra aplicación del silicio lo constituyen las siliconas que son verdaderas cadenas poliméricas que se caracterizan por la presencia de uniones Si-O-Si. Estos compuestos que se presentan bajo la forma de aceites; grasas; resinas; gomas; etc., se obtienen por hidrólisis en condiciones adecuadas de los haluros de alquil silicio.

Entre sus propiedades características que le dan amplia aplicación industrial se pueden mencionar:

- Repelen al agua, por lo que se las usa para impermeabilizar telas y vajillas.
- Resisten dentro de un rango considerable, la descomposición térmica, lo que las hace importantes como lubricantes en ciertas circunstancias.

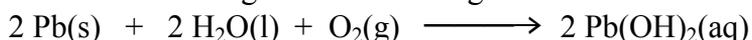
- c) Son resistentes a la oxidación.
- d) Resisten el ataque de muchos compuestos orgánicos.

Aunque su uso como bio-implantes está siendo cada vez más puesto en duda, se lo sigue usando en cirugía estética. Estudios recientes sugieren que, a pesar de su inercia química y estabilidad, estos compuestos pueden ser cancerígenos.

La principal aplicación del germanio es en la fabricación de semiconductores.

Dada la resistencia a la corrosión del estaño se lo emplea como protector de metales en latas de conserva; aunque ya existen otras tecnologías, más seguras y económicas, que poco a poco lo van desplazando. El estaño también se emplea en aleaciones como el bronce y el peltre o falsa plata (aleación que contiene plomo, cobre o antimonio).

El plomo se emplea en la fabricación de materiales para techos; encapsulado de cables subterráneos; fabricación de acumuladores eléctricos; monedas; ornamentos y soldadura. También es uno de los componentes del tetraetilplomo, compuesto que se utiliza como antidetonante de la nafta en motores de combustión interna. Sin embargo su uso con este fin está disminuyendo por cuestiones ambientales (liberación de plomo a la atmósfera) y está siendo reemplazado por otros compuestos orgánicos que también actúan como antidetonantes. El plomo es muy tóxico siendo el responsable de la enfermedad conocida como **Saturnismo**. Esta enfermedad que fue descubierta por los romanos era debida al uso, tanto de recipientes para almacenar vino construidos con plomo, como de vasos para beber. Por motivos similares las pinturas con base de plomo son consideradas peligrosas y están prácticamente prohibidas en todo el mundo. El uso del plomo en las cañerías entraña un peligro muy remoto originado por el plomo que puede disolverse según la reacción siguiente:



Sin embargo la solubilidad del hidróxido es muy baja (0.016 g/100 g agua a 25°C) por lo que no representa un riesgo grave si se toma la precaución de no consumir agua que ha permanecido estancada en la cañería durante un tiempo prolongado.

MURAL DE LA CIENCIA

Los seres humanos, incluso cuando pueden hacerlo, no dedican sus energías de forma exclusiva, ni tampoco de forma preferente, al cálculo racional en busca de sus objetivos individuales.

LA NITROGLICERINA: ¿EXPLOSIVO O MEDICAMENTO?

La nitroglicerina aunque fue inventada por el químico italiano Ascanio Sobrero en el año 1846, era un líquido tan volátil que en esos momentos se consideraba que era demasiado peligrosa para su uso. Recién en la década de los 60, Alfred Nobel encontró una manera para poder utilizarla con la suficiente seguridad en trabajos de construcción. Si se mezclaba la nitroglicerina con sílice, el líquido se convertía en una pasta que se podía modelar para su colocación en varillas explosivas. En 1867, patentó este material al que denominó dinamita.

Si bien era una activa persona, Nobel sufría de ataques que se caracterizaban por un dolor intenso en el pecho. Aunque los médicos de aquella época desconocían por completo el mecanismo de acción de la nitroglicerina sabían que si bien era el ingrediente activo de la dinamita a la que le proporcionaba poderes desbastadores, por otro lado (y aquí la ironía de la sustancia) causaba un alivio eficaz a esta enfermedad conocida como angina de pecho.

De alguna forma, los músculos lisos que se encuentran alrededor de los vasos sanguíneos lograban relajarse permitiendo que los vasos se dilataran y pudiera llegar un mayor flujo de sangre al corazón. No fue sino a finales de la década de los 70 cuando los investigadores consiguieron desvelar el misterio de la nitroglicerina al darse cuenta de que ésta sufría una serie de reacciones en el organismo para formar una molécula mensajera denominada óxido nítrico o NO.

Si bien fuera del organismo, el óxido nítrico es un gas inestable potencialmente tóxico, en su función de molécula mensajera, esta sustancia desempeña un importante papel regulador dentro del organismo. Las distintas células y tejidos envían y reciben mensajes que indican, por ejemplo, a las células musculares cuándo deben contraerse o a las células de grasa cuándo deben liberar sus reservas. Varios sistemas de mensajes regulan nuestra red de vasos sanguíneos para que puedan llevar sangre con oxígeno a los tejidos y órganos que más lo necesitan mientras que mantienen nuestra presión arterial a un nivel apropiado.

Su importancia fue tal que en 1998 se concedió el premio Nobel a los investigadores que identificaron el papel fisiológico del NO.

par libre de electrones. Este par libre se emplea para formar enlaces coordinados como en el caso del ión amonio (NH_4^+) donde el par libre en el orbital híbrido sp^3 se solapa con el orbital s vacante del H^+ .

Una diferencia importante entre nitrógeno y el fósforo es que este último puede formar cinco enlaces covalentes hecho que se explica mediante la promoción de un electrón $3s$ al orbital $3d$ y formando cinco orbitales híbridos sp^3d . En el caso del nitrógeno, al igual que en todos los elementos del primer período no se puede hacer esto debido a que los orbitales $3d$ están muy alejados, energéticamente hablando.

7.1 Nitrógeno

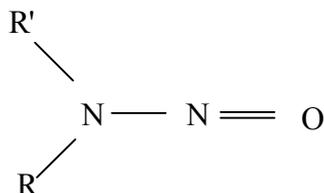
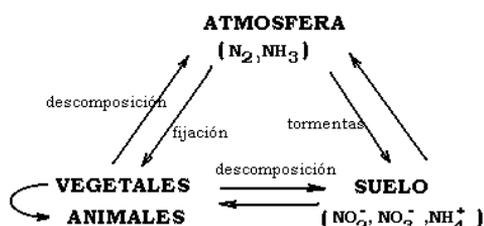
El nitrógeno es el elemento más abundante del grupo constituyendo el 78% en volumen de la atmósfera; forma parte de sustancias tan importantes como fertilizantes, polímeros y explosivos. Es un gas diatómico, incoloro, inodoro y particularmente estable o inerte. El nitrógeno se obtiene por destilación del aire líquido.

Las plantas y los animales contienen nitrógeno como componente de las proteínas. De hecho, las plantas producen proteínas a partir de los nitratos (NO_3^-) del suelo; luego los animales, al ingerir vegetales y otros animales, incorporan estas proteínas que no pueden sintetizar. Los nitratos del suelo se forman a partir del nitrógeno atmosférico y compuestos amónicos del suelo. El proceso de convertir nitrógeno atmosférico en forma utilizable por las plantas y animales se denomina *fijación de nitrógeno*. Este proceso puede llevarse a cabo a través de dos caminos diferentes que ocurren en forma paralela.

El primero de ellos ocurre en la atmósfera y consiste en la oxidación del nitrógeno atmosférico por reacción con el oxígeno, provocada por las descargas eléctricas atmosféricas. Los óxidos de nitrógeno producidos se disuelven en el agua formando nitratos que luego son arrastrados al suelo por la lluvia.

El segundo camino involucra a las bacterias que son capaces de convertir el nitrógeno atmosférico en amoníaco (NH_3) el que luego es convertido fácilmente en nitratos e incorporados al suelo.

Los nitratos son relativamente peligrosos, de allí que se recomienda que el agua potable no los contenga, pues pueden convertirse en nitritos (NO_2^-) en el cuerpo humano y éstos a su vez en nitrosaminas, que son productos potencialmente cancerígenos:



En determinadas circunstancias el hombre incorpora, en forma artificial, los nitratos al suelo bajo la forma de fertilizantes.

7.2 Compuestos de Nitrógeno

7.2.1 Amoníaco

El amoníaco es un compuesto gaseoso netamente covalente con fuerte olor, incoloro y más liviano que el aire. En estado líquido presenta una constante dieléctrica elevada lo que lo hace un solvente polar con propiedades, como solvente, equiparables al agua. El amoníaco es muy soluble en agua y la reacción de disolución es exotérmica lo que indica que al aumentar la temperatura la solubilidad disminuye. La geometría de la molécula puede explicarse si se supone una hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del nitrógeno, esto conduce a la formación de tres enlaces con los átomos de hidrógeno por solapamiento de los orbitales $1s$ de los átomos de hidrógeno con tres de los orbitales híbridos del nitrógeno; quedando el cuarto híbrido ocupado con el par libre de electrones que le restan al nitrógeno. En la Figura 7-1 se muestra la geometría de la molécula.

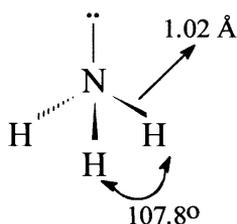
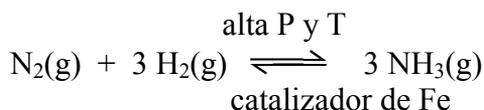


FIGURA 7-1: Geometría de la molécula de amoníaco.

En el laboratorio el amoníaco se obtiene por reacción entre el cloruro de amonio y el hidróxido de calcio según la reacción siguiente:

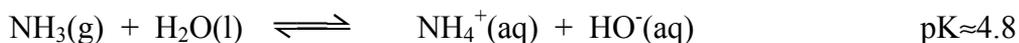


En la industria, el amoníaco se obtiene mediante el proceso Haber de síntesis directa a partir de nitrógeno e hidrógeno. Este proceso es posible con el uso de catalizadores adecuados debido a que la reacción se favorece a bajas temperaturas y altas presiones; pero la velocidad de la reacción depende de la temperatura, siendo muy pequeña por debajo de 700 K. La reacción química correspondiente es la siguiente:



Para la síntesis, el reactor debe calentarse a 600-700 K. A esta temperatura se forma NH_3 exotérmicamente. El exceso de calor es absorbido por la mezcla fría que entra al horno lográndose una conversión de entre el 8 y el 12 %. Finalmente se pasa el gas a través de una válvula de expansión y el amoníaco se recoge líquido en un tanque de depósito. La mezcla $\text{N}_2 - \text{H}_2$ que no ha reaccionado se recicla al reactor.

El amoníaco que es una base de Lewis debido al par libre de electrones es muy soluble en agua y produce el siguiente equilibrio:



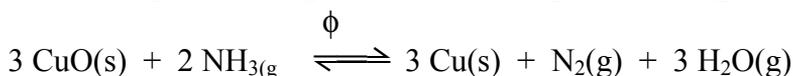
Se debe señalar que es muy común denominar a las soluciones de amoníaco como soluciones de hidróxido de amonio cuando nunca se ha probado la existencia del NH_4OH sin disociar y habiendo, en realidad, más pruebas en contra de su existencia que a favor. El hidróxido sólido no ha podido ser obtenido.

Las soluciones de amoníaco precipitan los hidróxidos de algunos metales, como por ejemplo el de cobre según la reacción:



Algunos hidróxidos de metales presentan la propiedad de redisolverse ante un exceso de amoníaco por formación de iones complejos como: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ cuyos nombres sistemáticos son, respectivamente, ión dihidrotetraaminocobre (II) e ión diaminplata (I).

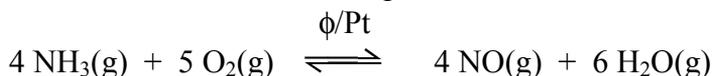
El amoníaco es un buen agente reductor tal como lo muestran las siguientes reacciones químicas:



El amoníaco no se quema en aire pero sí reacciona con el oxígeno según las ecuaciones siguientes:



y en presencia del catalizador adecuado, el producto es el monóxido de nitrógeno:



Esta reacción es importante pues constituye la primera etapa en la obtención de ácido nítrico la que se discutirá un poco más adelante.

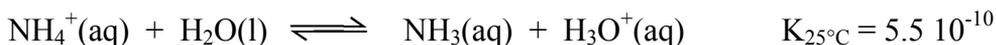
A las similitudes entre el amoníaco líquido y el agua es posible agregar otras si se tiene en cuenta la presencia de uniones por puente de hidrógeno. Tanto el amoníaco como el agua son malos conductores de la corriente eléctrica y excelentes solventes iónizantes. El amoníaco reacciona más suavemente con los metales de los Grupos I y II, en particular Na, K, Ba y Ca; que se disuelven en amoníaco líquido dando soluciones azules que contienen iones metálicos y electrones solvatados. Estas soluciones presentan una elevada conductividad y todas las evidencias confirman la existencia de los electrones libres solvatados.

7.2.2 Sales de amonio

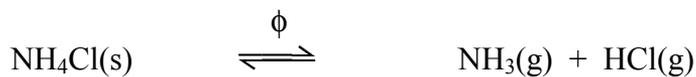
Existen muchas sales que contienen al ión amonio (NH_4^+) siendo, la mayoría soluble en agua como las de los elementos del Grupo I. La semejanza con las sales de potasio y rubidio llega hasta la estructural misma, excepto en aquellos casos en que los efectos de las uniones por puente de hidrógeno sean importantes. Estas similitudes estructurales se deben a que el tamaño de los tres iones es muy parecido ($\text{NH}_4^+ = 0.143 \text{ nm}$; $\text{K}^+ = 0.133 \text{ nm}$ y $\text{Rb}^+ = 0.148 \text{ nm}$).

Las sales provenientes de ácidos fuertes se encuentran, en solución, totalmente disociadas dando reacción ligeramente ácidas debido a la reacción de hidrólisis

que sufre el ión amonio. Los equilibrios que se establecen se representan mediante las reacciones siguientes:



Las sales del amonio son térmicamente inestables y por calentamiento producen diversos productos. Las reacciones siguientes muestran algunos ejemplos:



Las tres últimas reacciones son explosivas y la última es conocida como el **volcán químico**. El nitrato de amonio puede detonar si se inicia la reacción con un explosivo más poderoso, como el TNT, y la descomposición del nitrato de amonio fundido puede, también, producirse en forma explosiva en particular si están presentes ácidos y cloruros o materia orgánica que actúan como catalizadores.

7.2.3 Óxidos de Nitrógeno

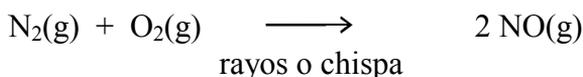
El nitrógeno forma una serie de seis óxidos. Estos óxidos se listan a continuación junto con algunas propiedades y características de los mismos.

Oxido nitroso (N_2O): es un gas incoloro. Es conocido como gas hilarante y se lo empleaba como anestésico en tratamientos dentales. En baja concentración produce un efecto anestésico pero si se aumenta la exposición ataca al sistema nervioso provocando una risa incontrolable, a mayor dosis es tóxico y provoca la muerte. Existen algunas evidencias que indican que es potencialmente cancerígeno por lo que su uso no es recomendado actualmente. Se obtiene por descomposición controlada del NH_4NO_3 tal como hemos visto más arriba.

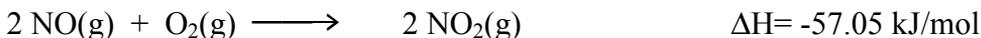
Oxido nítrico (NO): es un gas incoloro que se obtiene, en el laboratorio, por reacción del ácido nítrico concentrado con cobre metálico o por reducción del nitrito de potasio con yoduro de potasio en medio ácido. Las correspondientes reacciones químicas son las que se indican a continuación:



También se produce el óxido nítrico en la atmósfera por acción de descargas eléctricas atmosféricas:



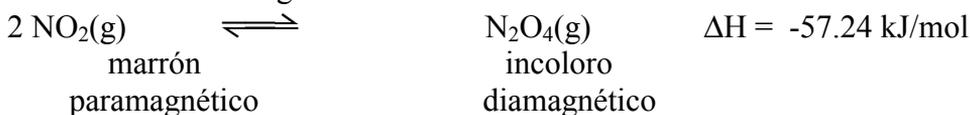
El NO es **paramagnético** (posee un electrón desapareado) y se oxida fácilmente a NO_2 por acción del oxígeno del aire:



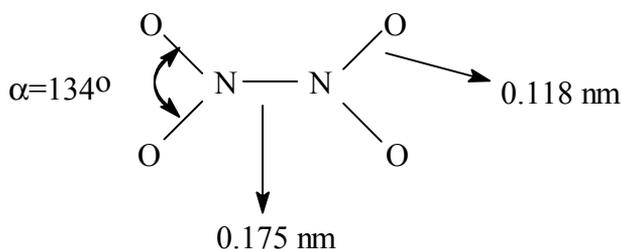
Sesquióxido de nitrógeno o trióxido de dinitrógeno (N_2O_3): es un líquido de color azul con una temperatura de fusión aproximada de 173 K. El sólido es de color azul claro y es la única fase que contiene el óxido puro pues tanto en el líquido como en el vapor se encuentra fuertemente disociado:



Dióxido de nitrógeno (NO_2): es un gas marrón paramagnético (posee un electrón desapareado) que muestra una gran tendencia a formar un dímero (N_2O_4) que es un líquido amarillo diamagnético que hierve a 294.7K. La reacción de formación del dímero es la siguiente:



Cuando se dimeriza los electrones desapareados forman un enlace N-N débil tal como se muestra en la figura que sigue:

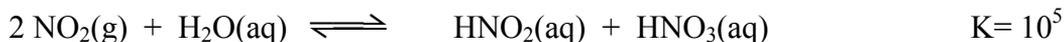


El equilibrio de dimerización depende fuertemente de la temperatura y el aumento de ésta provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda tal como era de esperar para una reacción endotérmica. Teniendo en cuenta que el dióxido de nitrógeno es de color marrón y el dímero es incoloro el equilibrio puede ser controlado por medios ópticos.

El dióxido de nitrógeno es tóxico y se estima que es cancerígeno. En el laboratorio se lo puede obtener mediante la descomposición térmica del nitrato de plomo:



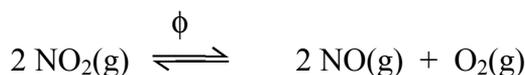
El dióxido de nitrógeno se disuelve en agua produciendo una mezcla de nitrito y nitrato tal como se muestra en la siguiente reacción:



Si el gas se disuelve en agua caliente el ácido nitroso formado es inestable, en particular en presencia del ácido nítrico, por lo que la reacción continúa hasta ácido nítrico y monóxido de nitrógeno, según la ecuación:



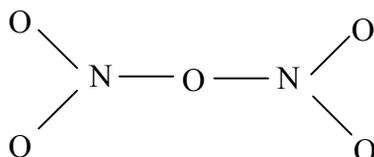
Ambas reacciones son importantes en la obtención industrial del ácido nítrico. En fase gaseosa, el dióxido de nitrógeno, por calentamiento se descompone para dar el óxido nítrico:



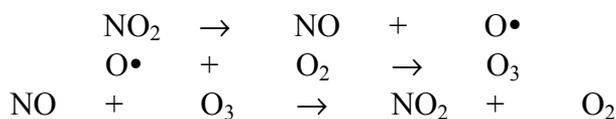
Pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5): es un gas incoloro. En fase sólida forma cristales incoloros y se lo obtiene generalmente por deshidratación del ácido nítrico con pentóxido de fósforo (P_2O_5) de acuerdo con la reacción:



El óxido que es muy inestable y explota con facilidad puede considerarse como el anhídrido del ácido nítrico. El sólido absorbe agua con facilidad produciendo ácido nítrico. En fase gaseosa la molécula tiene la siguiente estructura:



Los óxidos de nitrógeno tienen gran importancia como contaminantes atmosféricos tanto primarios (gases) como secundarios (productos disueltos en agua). Estos óxidos son los responsables del **smog fotoquímico**. Los óxidos de nitrógeno se combinan con hidrocarburos para producir una serie compleja de reacciones que involucran radicales

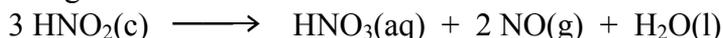


aquí el ciclo se cierra y el O_3 , que es tóxico para animales y vegetales, desaparece. Cuando hay hidrocarburos en la atmósfera el ciclo se rompe y se producen radicales orgánicos, por reacción con el ozono, del tipo: $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ o $\text{HC}=\text{O}\bullet$; éstos a su vez reaccionan con otros hidrocarburos produciendo compuestos lacrimógenos e irritantes de las vías respiratorias superiores. Cuando concurren condiciones climáticas con determinadas características geográficas se produce la denominada **capa de inversión** que aísla la región de la atmósfera en contacto con el suelo de las capas más altas. De esta manera todos los compuestos derivados de las reacciones con hidrocarburos quedan atrapados en las proximidades de la superficie de la Tierra produciéndose el fenómeno del smog fotoquímico. Las condiciones climáticas y geográficas que mencionábamos se dan en algunas ciudades densamente pobladas como Los Angeles (USA), Ciudad de México (México) y Santiago de Chile (Chile) y la presencia de hidrocarburos en la baja atmósfera se debe a la combustión incompleta de la nafta en los automóviles.

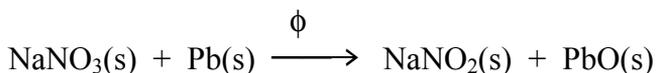
7.2.4 Ácidos del Nitrógeno

Son muchos los oxiácidos del nitrógeno pero de todos ellos, solamente el ácido nítrico es el único que es estable. Basándonos también en la estabilidad, de todas las sales, sólo son importantes los nitratos y nitritos.

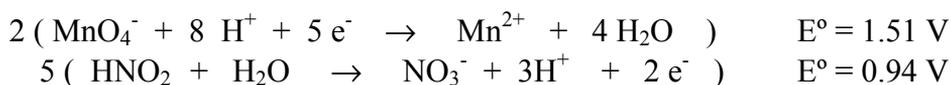
La adición de ácidos a soluciones de nitritos libera el ácido nitroso (HNO_2), que sólo es estable diluido y a bajas temperaturas, puesto que en otras condiciones se desproporciona según la ecuación:



Las sales del ácido nitroso, los nitritos, se pueden obtener por descomposición térmica de los nitratos con un agente reductor tal como el hierro, el carbono o el plomo:



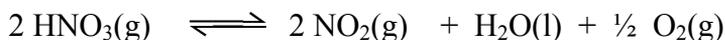
El ácido nitroso y los nitritos, como es de prever dado su estado intermedio de oxidación, poseen simultáneamente propiedades oxidantes y reductoras. Así frente a los oxidantes fuertes, tales como el permanganato, actúan como reductores según la siguiente ecuación:



O frente a reductores tal como el yoduro actuará como oxidante. Sin lugar a dudas predomina su acción oxidante, dado que para actuar como reductor necesita de agentes oxidantes poderosos.

7.2.4.1 Propiedades y obtención en el laboratorio del HNO_3

El ácido nítrico puro es un líquido incoloro fumante que hierve a 356 K y tiene un peso específico de 1.5 g/ml. Sus vapores se descomponen lentamente por acción de la luz y más rápidamente si se eleva la temperatura; la reacción que ocurre es la siguiente:



El dióxido de nitrógeno se disuelve en el líquido que va tomando color amarillo pardo. El punto de ebullición antes mencionado (356 K) es el valor estimado, puesto que al tratar de destilarlo se va descomponiendo según la reacción precedente y se va diluyendo en el agua resultante, finalmente la mezcla que destila a 395 K es una *mezcla azeotrópica* cuya composición es 69.2% de ácido nítrico que es lo que comercialmente se conoce como ácido nítrico concentrado. La solución de dióxido de nitrógeno en ácido nítrico anhidro da origen a la formación de una solución que se conoce con el nombre de ácido nítrico fumante, la que reacciona más vigorosamente que el ácido nítrico concentrado. La estructura de la molécula se muestra en la Figura 7-2.

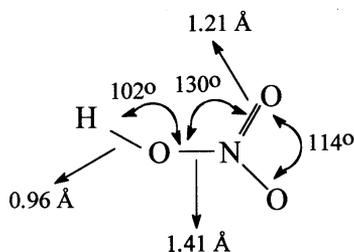
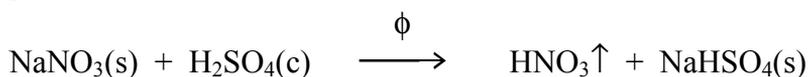


FIGURA 7-2: Estructura de la molécula de ácido nítrico.

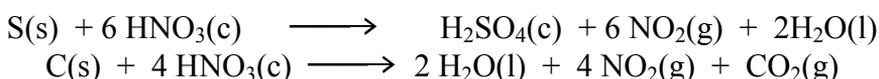
En el laboratorio se lo obtiene por desplazamiento con ácido sulfúrico de los nitratos según la reacción:



el ácido nítrico se evapora de la mezcla y se condensa como un líquido amarillo cuyo color es debido a la presencia de NO_2 disuelto. El NO_2 proviene de la descomposición térmica del HNO_3 :



Las soluciones de HNO_3 , tanto diluidas como concentradas, son oxidantes; por ejemplo el $\text{HNO}_3(\text{c})$ oxida a los no-metales como el azufre y el carbono según las reacciones:



El ácido nítrico es soluble en todas proporciones en el agua y se comporta como ácido fuerte, es decir está completamente dissociado. Se ha demostrado, mediante determinaciones espectroscópicas, que en el ácido nítrico anhidro existen iones nitrato (NO_3^-) y nitronio (NO_2^+). El ión nitronio existe también en soluciones del ácido nítrico en ácido sulfúrico concentrado, este hecho se interpreta a través de la siguiente ecuación química:



Esto explica la gran capacidad como agente nitrante hacia los compuestos aromáticos que presenta la mezcla de los ácidos sulfúrico y nítrico. Las disoluciones acuosas de ácido nítrico se cuentan entre los agentes oxidantes más comunes y útiles de que se dispone en el laboratorio.

Aún cuando los productos de reducción son frecuentemente el óxido nítrico (NO), a bajas concentraciones, y el dióxido de nitrógeno (NO_2 y N_2O_4), a elevadas concentraciones; eligiendo convenientemente la concentración, la temperatura y el reductor se pueden obtener en proporciones variables NO_2 ; HNO_2 ; NO ; N_2O ; N_2 e incluso ión amonio. A tal punto que rigurosamente no se podría utilizar una única ecuación para representar un determinado proceso ya que en realidad se obtienen mezclas de productos de reducción. En consecuencia, usualmente se escribe la ecuación que corresponde a la formación del producto mayoritario.

Las reacciones con metales son variadas y producen una serie de productos que dependen no solamente del metal sino de la concentración del ácido nítrico. Se debe tener en cuenta, para analizar las reacciones con los metales, que el ácido nítrico es un ácido fuerte y buen agente oxidante debido a los iones nitrato e hidrógeno.

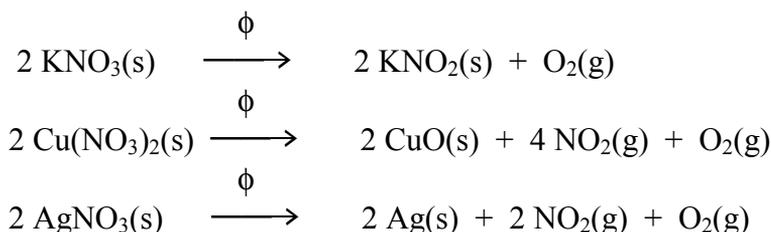
Todos los metales, excepto los metales nobles (oro, platino, rodio e iridio) son disueltos por el ácido nítrico concentrado y llevados al máximo estado de oxidación posible produciéndose en este caso dióxido de nitrógeno.

Cuando los metales son enfrentados al ácido nítrico diluido son llevados al máximo estado de oxidación posible; pero el ión nitrato se reduce, dependiendo del potencial de reducción del metal. En efecto, si el potencial de reducción del

metal es negativo, el ión nitrato se reduce a NH_4^+ (por ejemplo el cinc cuyo $E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.7926 \text{ V}$ y el aluminio con un $E^\circ_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = -1.676 \text{ V}$). En cambio, si el potencial de reducción del metal es positivo, el ión nitrato se reduce a NO .

El magnesio es el único que libera hidrógeno pero sólo al comienzo de la reacción y tanto el aluminio como el cromo se pasivan.

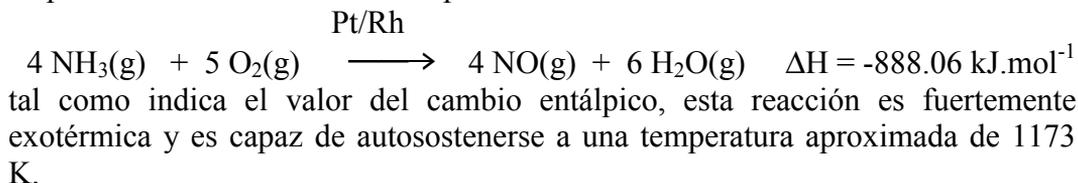
En cuanto a las sales del ácido nítrico, los nitratos, se puede decir que todos son solubles en agua y térmicamente inestables. Los nitratos metálicos se descomponen para dar nitritos, óxidos o el metal dependiendo de la posición del metal en la serie electroquímica; las reacciones siguientes ilustran los distintos casos:



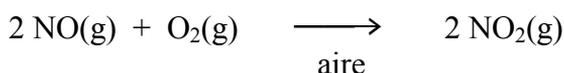
7.2.4.2 Método de preparación industrial del HNO_3

Industrialmente el ácido nítrico se produce mediante el proceso *Ostwald* el cual consta de tres etapas.

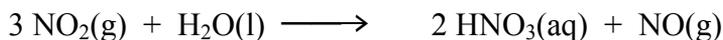
El primer paso consiste en la oxidación catalítica del amoníaco a óxido nítrico, en presencia de un catalizador de platino/rodio:



La segunda etapa consiste en la producción de dióxido de nitrógeno por oxidación, con el oxígeno del aire, del óxido nítrico obtenido en la etapa anterior:



La tercera fase del proceso de producción del HNO_3 consiste en la disolución del dióxido de nitrógeno en agua para obtener una solución diluida del ácido:

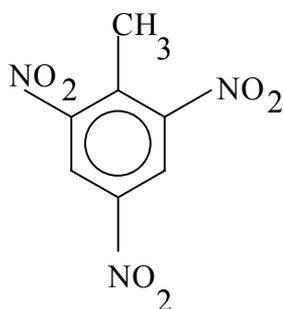


El ácido obtenido tiene una concentración del 50% por lo que luego es destilado y se obtiene el azeótropo que contiene un 68% del ácido. El NO producido en la disolución es reciclado a la segunda etapa para ser oxidado nuevamente.

7.3 Usos

Desde el punto de vista de la industria química los principales usos del nitrógeno son en la producción de amoníaco y ácido nítrico. Estos dos compuestos son a su vez materia prima de una gama muy amplia de productos. Por ejemplo, el ácido nítrico se emplea en la producción, aproximadamente un 80%, de fertilizantes del tipo del nitrato de amonio (NH_4NO_3); en la fabricación de fibras sintéticas como

el Nylon; en la fabricación de explosivos como la pólvora (mezcla de azufre con carbón y nitrato de sodio), el TNT (trinitrotolueno) y el nitrato de triglicerilo (dinamita); y en la síntesis de nitratos de aminas aromáticas utilizados como colorantes.



TNT

El nitrato de plata (AgNO_3) se emplea en fotografía como principal componente de la película sensible a la luz. El nitrógeno gaseoso se emplea para producir atmósferas inertes en las industrias del vidrio, semiconductores, vitamina A, Nylon, etc. En estado líquido ($T_e = 77 \text{ K}$) el nitrógeno se emplea como refrigerante.

7.4 FOSFORO

En este grupo, el fósforo representa un ejemplo muy claro de la diferente reactividad química que presentan distintos alótropos. En efecto, se conocen del fósforo tres alótropos denominados blanco, rojo y negro.

El fósforo blanco está formado por moléculas discretas de P_4 cuya estructura se muestra en la Figura 7-3.

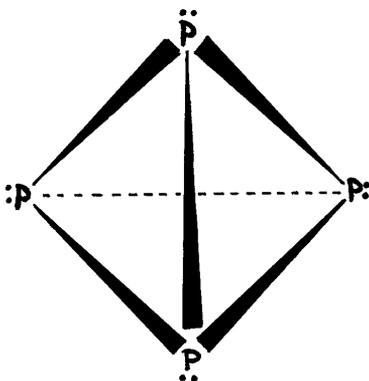


FIGURA 7-3: Estructura de la molécula de P_4 .

Por calentamiento del fósforo blanco a 673 K durante varias horas, este alótropo se convierte en la variedad roja cuya estructura no ha sido dilucidada aún, aunque se intuye que habría al menos seis formas diferentes.

Si el fósforo blanco es calentado a altas presiones en presencia de un catalizador adecuado (mercurio) y de trazas de fósforo negro se convierte en la variedad negra. El proceso demora unos días en completarse y puede decirse que la

estructura del fósforo negro es la única perfectamente determinada. Esta variedad presenta una estructura en capas corrugadas tal como se muestra en la Figura 7-4:

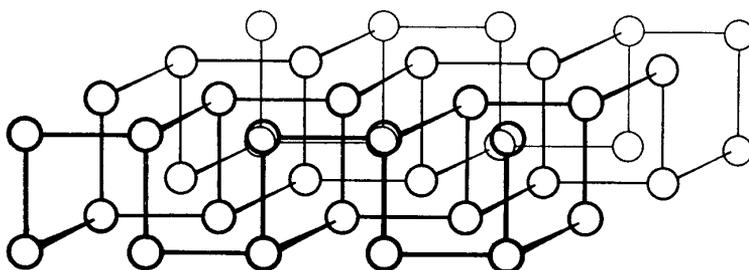


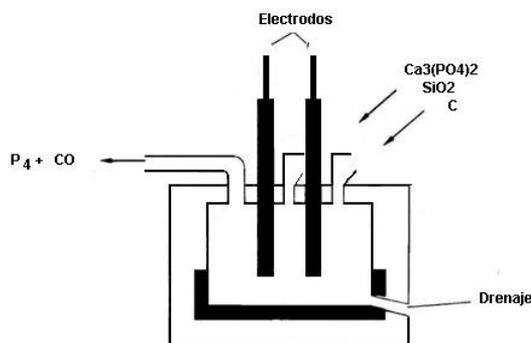
FIGURA 7-4: Estructura de la variedad alotrópica fósforo negro.

Es suficiente comparar algunas propiedades de los distintos alótropos para ver la influencia que ejerce la estructura sobre las características físicas y el comportamiento químico de las distintas variedades. El fósforo blanco es un sólido de color blanco amarillento y de textura grasosa mientras que el fósforo negro y el rojo son polvos. La variedad blanca es menos densa ($\rho = 1.82 \text{ g/cm}^3$) que la negra ($\rho = 2.34 \text{ g/cm}^3$). El fósforo blanco emite *fosforescencia* verde en el aire y se oxida con suma facilidad, mientras que las variedades roja y negra no se oxidan con el aire atmosférico. Por esta razón el fósforo blanco es almacenado cubierto por agua (para evitar el contacto con el oxígeno); mientras que las otras variedades no requieren cuidados especiales. El fósforo blanco es soluble en solventes orgánicos mientras que las otras variedades son insolubles. Las formas roja y negra no son atacadas por los álcalis mientras que la blanca reacciona con facilidad para producir fosfina (PH_3).

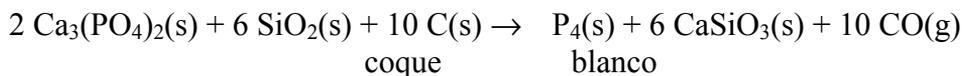
La alta reactividad del fósforo blanco puede explicarse mediante un análisis de la estructura de la molécula de P_4 . Tal como se mostró en la Figura 7-3, la geometría es tetraédrica en la cual, el ángulo formado por los enlaces P-P-P es de 60° . Este ángulo es demasiado pequeño y muestra la existencia de una gran tensión en los enlaces que ha sido estimada en aproximadamente 96 kJ/mol . Esta energía, resultante de la tensión hace que la energía total de enlace de la molécula sea menor que la que correspondería a la formación de seis enlaces de igual longitud con ángulos de enlace normales.

Al igual que el nitrógeno, el fósforo es importante para la vida. Se lo encuentra en los huesos de los animales y es parte importante en el proceso de la *respiración* (conversión de carbohidratos en energía). El fósforo se encuentra formando parte de minerales bajo la forma de ortofosfatos, en particular la flúorapatita y la apatita [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] también conocida como fosfato de roca siendo su principal uso como fertilizante.

El fósforo se obtiene a partir de la apatita por reducción con coque en horno eléctrico a alta temperatura y en presencia de sílice; la reacción que ocurre es la siguiente:

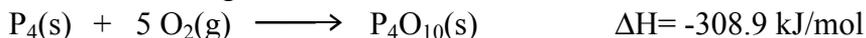


2773 K

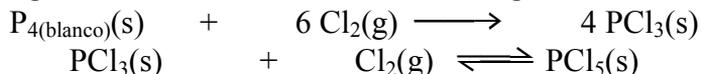


7.5 Compuestos del Fósforo

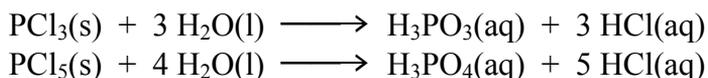
El fósforo blanco es una sustancia muy reactiva que arde espontáneamente en el aire con formación de pentóxido de fósforo y liberación de calor y luz. La reacción puede escribirse de la siguiente manera:



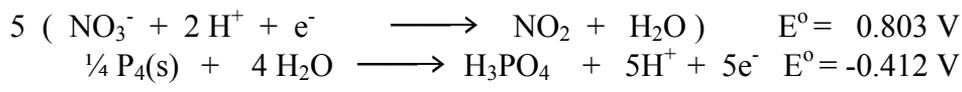
El fósforo se combina exotérmicamente con los halógenos con formación de tri y pentahaluros, según las condiciones, a través de las siguientes reacciones:



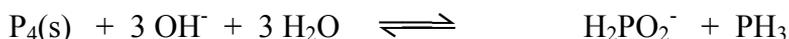
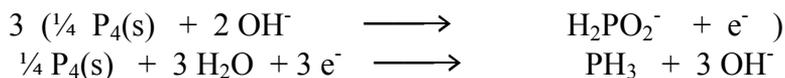
ambos cloruros se hidrolizan con facilidad:



El fósforo es un agente reductor suave que se transforma en ácido ortofosfórico por acción de los agentes oxidantes fuertes. Por ejemplo, frente al ácido nítrico concentrado:

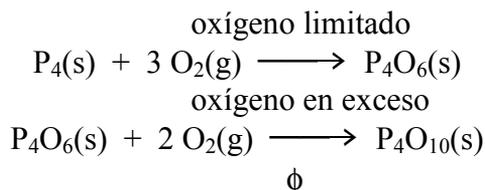


En medio alcalino fuerte y en caliente, el fósforo se *dismuta* (dismutación es un proceso en cual, es el mismo elemento el que se oxida y se reduce en cada hemirreacción) con formación de hipofosfito y fosfina.



La fosfina (PH_3) es un compuesto extremadamente venenoso; se oxida con facilidad por calentamiento en aire pudiendo formar mezclas explosivas. No se inflama en el aire cuando está pura, sin embargo, cuando hay trazas de fósforo lo hace espontáneamente. A diferencia del amoníaco, la fosfina no se asocia en el estado líquido y es poco soluble en agua. Dado que no forma enlaces por puente de hidrógeno presenta un punto de ebullición menor que el amoníaco. Con algunos ácidos, la fosfina produce sales de fosfonio como el H_4PI . Tanto el arsénico como el antimonio producen compuestos similares pero cuya estabilidad es aún menor. La formación de la arsina (AsH_3) es el fundamento del ensayo de Marsh para detectar la presencia de arsénico.

El fósforo se combina con el oxígeno para producir dos óxidos de acuerdo a sus dos estados de oxidación; P_4O_6 y P_4O_{10} ambos son sólidos de color blanco. Limitando la cantidad de oxígeno se obtiene uno u otro según las reacciones:



Las investigaciones realizadas en fase vapor muestran que en la molécula del P_4O_6 los cuatro átomos de fósforo ocupan los vértices de un tetraedro, en el que los átomos de oxígeno se encuentran justamente por fuera de los puntos medios de las seis aristas tal como se muestra en la Figura 7-5.

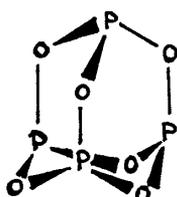
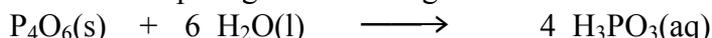
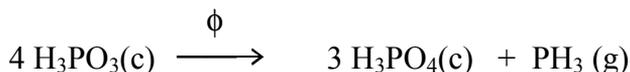


FIGURA 7-5: Estructura de la molécula de P_4O_6 .

El óxido de fósforo (III), es el anhídrido del ácido fosforoso (H_3PO_3) y se convierte en esta sustancia por agitación con agua fría



En cambio, cuando este óxido se disuelve en agua caliente se produce una reacción mucho más compleja con formación de varios productos entre los cuales se encuentran: la fosfina, el ácido fosfórico y el fósforo elemental. Esta reacción compleja se puede explicar, al menos en parte, si se recuerda que tanto el ácido fosforoso como todos los ácidos del fósforo trivalente son térmicamente inestables. Como ejemplo se puede mostrar la reacción siguiente:



Tal como se mostró más arriba, el óxido en el estado de oxidación (V) se obtiene quemando fósforo blanco con exceso de aire. Este óxido tiene una estructura un poco más compleja que el óxido anterior. Es posible ver esta estructura como derivada de la del trióxido de fósforo en la cual se agrega un átomo de oxígeno más sobre cada átomo de fósforo, tal como se muestra en la Figura 7-6.

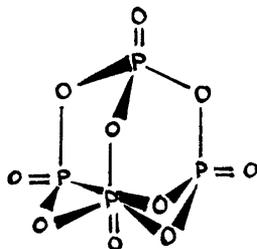
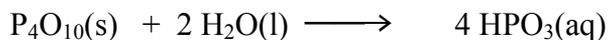


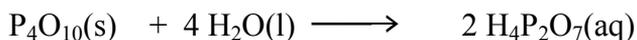
FIGURA 7-6: Estructura de la molécula de P_4O_{10} .

Su característica química más sobresaliente es la gran avidez con que se combina con el agua para formar los ácidos fosfóricos. Su capacidad de absorber rápida y completamente la humedad lo convierte en uno de los agentes deshidratantes más eficaces; muy utilizado en el laboratorio para desecar gases.

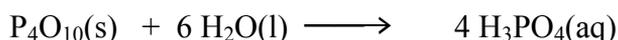
La reacción con una cantidad limitada de agua da origen a la formación de ácido metafosfórico.



Si se añaden cantidades adicionales de agua se forma el ácido pirofosfórico.



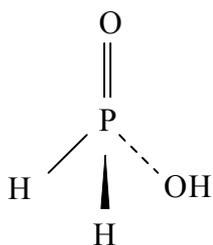
y finalmente con gran exceso de agua se produce el ácido ortofosfórico:



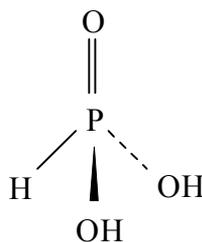
7.5.1 Oxiácidos, productos de condensación y oxisales del Fósforo

Se conocen varios oxiácidos de los cuales algunos son monoméricos cuyas fórmulas se muestran en el esquema siguiente.

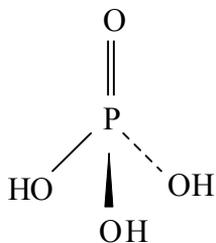
El más importante es el ortofosfórico (V) que es un sólido blanco cristalino delicuescente. Los correspondientes valores de pK para las tres disociaciones son 2.12; 7.21 y 12.67 respectivamente lo que muestra la disminución de la fuerza ácida a medida que se pierden protones de la molécula.



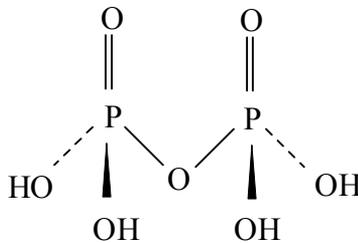
ácido hipofosforoso



ácido fosforoso



ácido ortofosfórico



ácido pirofosfórico

Una diferencia del fósforo con los otros elementos del grupo, en particular con el nitrógeno, es la capacidad de formar oxiácidos condensados. En la Figura 7-7 se muestran los ácidos condensados más conocidos del ácido fosfórico. De todos

ellos, tal vez el más conocido es el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) que se obtiene por la pérdida de una molécula de agua entre dos moléculas de ácido fosfórico.

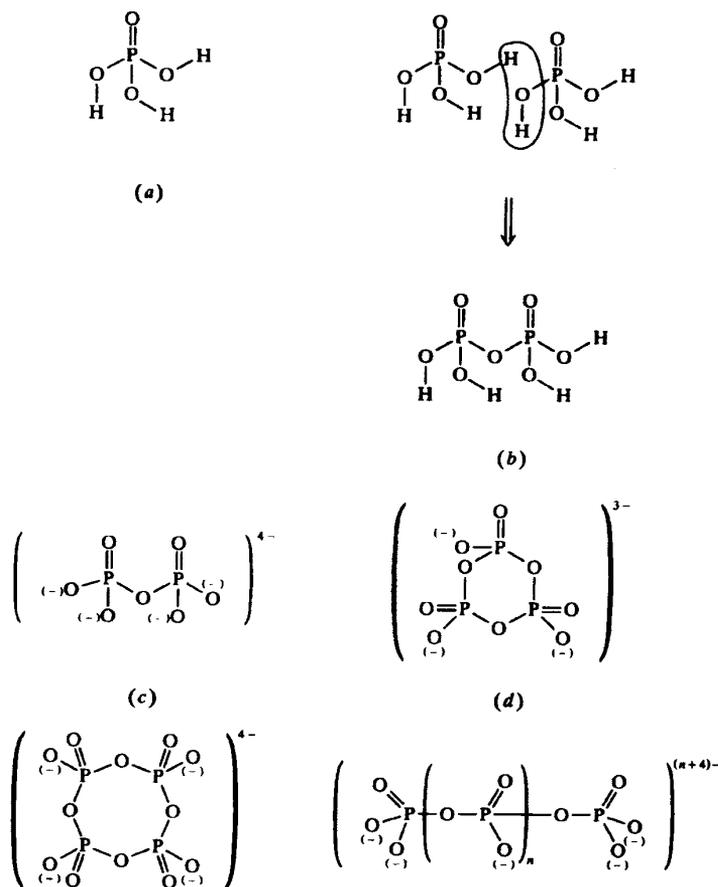


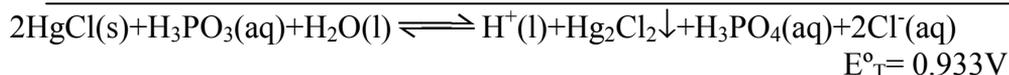
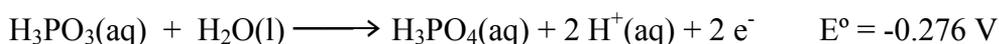
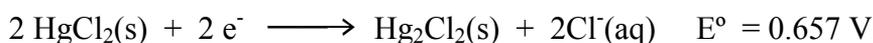
FIGURA 7-7: Algunos ácidos condensados derivados del ácido fosfórico.

El ácido fosforoso da un producto similar por deshidratación intermolecular, según se muestra en la Figura 7-8, donde el producto es el ácido pirofosforoso ($H_4P_2O_5$).

El ácido hipofosforoso es un sólido blanco cristalino soluble en agua dando en ésta un ácido monosustituído. Se lo puede obtener por hidrólisis alcalina del fósforo blanco tal como se mostró anteriormente. La propiedad más importante de este ácido es su gran poder reductor, sobre todo en medio alcalino, donde se oxida a fosfato. Como ejemplo de su poder reductor se puede mencionar que es capaz de reducir a la plata y al oro de las soluciones de sus sales

Aún cuando se conocen tres ácidos fosforosos (orto, piro y meta) el único importante es el ortofosforoso o simplemente ácido fosforoso, puesto que el piro y el meta se hidrolizan en agua dando el ortofosforoso. El ácido fosforoso se puede obtener por hidrólisis del tricloruro de fósforo, o por hidrólisis del óxido de fósforo (III).

Se trata de un ácido bastante fuerte ($pK = 1.8$), inestable y además reductor, siendo muy interesante su acción frente al cloruro mercúrico ($HgCl_2$).



Precipitando el cloruro mercurioso o *calomel* que es un sólido de color blanco. Pero con calor y en exceso de ácido fosforoso el calomel se reduce lentamente a mercurio líquido:

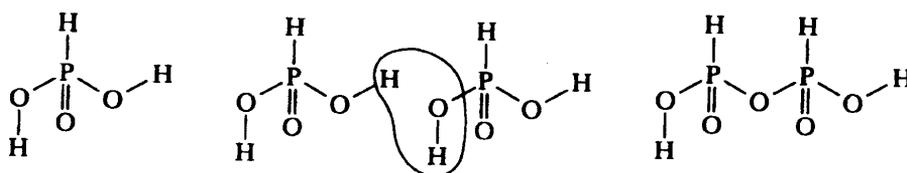
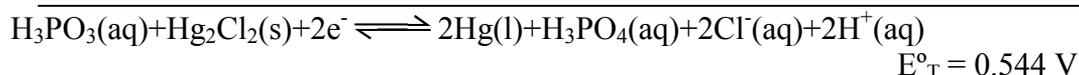
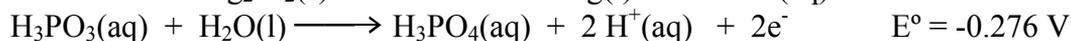
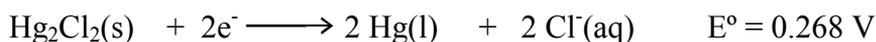


FIGURA 7-8: Esquema de reacción para la deshidratación intermolecular del ácido fosforoso.

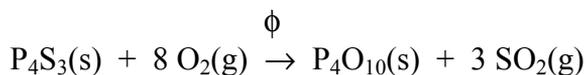
El más importante de los distintos ácidos y sales que contienen el fósforo en su estado de máxima oxidación (+V) es el ácido ortofosfórico o ácido fosfórico. Se obtiene industrialmente, como ya vimos, a partir del pentóxido de fósforo en exceso de agua. Es completamente miscible en agua y en ésta se comporta como ácido bastante fuerte e independientemente de sus funciones como ácido, desde el punto de vista químico debemos considerarlo como una sustancia poco reactiva a temperatura ambiente.

Se conocen sales derivadas de la sustitución progresiva de los tres átomos de hidrógeno H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} que son denominados fosfatos primarios, secundarios y terciarios respectivamente. Aunque estos últimos son bastante difíciles de obtener como consecuencia de la naturaleza débilmente ácida del tercer átomo de hidrógeno. De los fosfatos secundarios y terciarios solamente tienen una solubilidad considerable en el agua los fosfatos de los metales alcalinos. Los fosfatos primarios son en general los más solubles de los tres tipos de sales. Las disoluciones acuosas de los fosfatos terciarios son fuertemente alcalinas como consecuencia de la hidrólisis pronunciada.

7.6 Usos

El fósforo rojo se usa para fabricar fósforos; en el caso de los fósforos llamados de seguridad, a los costados de la caja se los cubre con fósforo rojo y la cabeza de los fósforos está hecha con una mezcla de $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{S}$; de manera que al raspar el fósforo el P es oxidado. En los fósforos que encienden contra cualquier superficie, la cabeza del fósforo contiene una mezcla de fósforo rojo y trisulfuro de tetrafósforo (P_4S_3). Al raspar el fósforo, la energía cinética es convertida en

calor que inicia la reacción química de oxidación que se representa mediante la ecuación química siguiente:



La mayor parte del fósforo producido se oxida en la misma instalación para producir el pentóxido de fósforo que se convierte luego en ácido fosfórico o fosfatos solubles. El ácido fosfórico (H_3PO_4) se emplea como desoxidante del acero y para pulido químico y/o electrolítico de aleaciones de aluminio y cobre. El ácido fosfórico diluido se emplea para acidificar alimentos y bebidas gaseosas. El fosfato de roca se emplea también como polvo de hornear y el tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) se emplea en la producción de detergentes en polvo.

Los fosfatos según lo visto en la página 105 son usados como fertilizantes

7.7 Otros elementos del grupo

Los otros elementos del grupo (arsénico, antimonio y bismuto) presentan también distintas variedades alotrópicas. Tanto el arsénico como el antimonio pueden obtenerse por condensación rápida de sus vapores, de color amarillo, que muy probablemente contienen a las moléculas tetraédricas de As_4 y Sb_4 . Las formas estables del arsénico, antimonio y bismuto son de aspecto metálico y tienen una estructura similar a la del fósforo negro.

MURAL DE LA CIENCIA

Los experimentos de laboratorio de psicología social indican que no todo el mundo actúa sobre la base del interés racional individual.

UN EJEMPLO DE ALOTROPIA: EL OZONO

El término alotropía, que significa otra forma o manera, fue creado por Berzelius en 1841 para referirse a los casos en que un elemento se presentaba en distintas formas.

Un caso interesante de alotropía es el ozono cuya existencia fue anunciada en 1839 por Christian Schönbein quién era profesor de química y física en la Universidad de Basilea. Schönbein utilizaba equipos eléctricos en habitaciones mal ventiladas circunstancias en las que siempre percibía el olor característico del ozono. El creyó que este olor era debido a una sustancia nueva que denominó ozono, que en griego significa yo huelo, y se dedicó a estudiar sus propiedades. Este olor ya había sido reportado por el químico holandés van Marum pero nunca llegó a asociarlo con el oxígeno.

Schönbein asoció en un principio el ozono con los halógenos lo que revivió la antigua idea de que los halógenos eran óxidos de elementos hipotéticos (murium, bromium, etc.). Schönbein también creía que el ozono contenía hidrógeno pero encontró que este argumento no era sostenible cuando Marignac y de la Rive prepararon en 1845 ozono al hacer pasar una corriente de oxígeno seco a través de una descarga eléctrica. Cuando ya fue evidente que el ozono era un alótropo del oxígeno, Schönbein sugirió que había tres formas de oxígeno: ozono, antiozono y oxígeno común. Este último se producía por la neutralización de los dos primeros. Schönbein dedicó el resto de su vida a la búsqueda del antiozono. Curiosamente, el mismo año que Schönbein muere (1868), Louis Soret estableció la fórmula del ozono, O_3 , como resultado de experimentos de difusión gaseosa, aunque debe reconocerse que esta fórmula ya había sido sugerida por Odling en 1861.

La mayor parte de los trabajos de Schönbein estuvieron relacionados con las reacciones de oxidación. El creía que estas reacciones eran precedidas por la ozonización y fue así como asoció el ozono al peróxido de hidrógeno. También observó el poder de las sales de hierro (II) para acelerar la descomposición del peróxido de hidrógeno y notó que el mismo efecto era producido por las papas, sangre, extracto de malta y hongos. Su observación de que el cianuro de hidrógeno inhibía estos catalizadores lo llevó a sugerir que el cianuro de hidrógeno podía utilizarse como conservador de alimentos! Afortunadamente no tuvo mucho éxito con su recomendación.

La atomicidad del oxígeno es 2 y 3 (en su variedad alotrópica conocida como ozono) en cambio los restantes elementos del grupo se presentan en forma de cadenas cerradas como el S₈ y Se₈.

8.1 Oxígeno

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre constituyendo aproximadamente el 50% del peso de la misma. Al estado libre se encuentra en la atmósfera en disolución, fundamentalmente con nitrógeno, y constituyendo un 23% en peso o 21% en volumen. Constituye un 89%, en peso, del agua. Su presencia en la atmósfera juega un papel decisivo en el sostenimiento de la vida tal como la conocemos (participa en el metabolismo y en la respiración, que es el proceso por el cual los organismos vivos generan energía por medio de reacciones químicas) y es fundamental para la combustión. Aunque se presentan tres isótopos (¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O) el primero de ellos está en proporción dominante (99.8%).

La concentración del oxígeno atmosférico se mantiene constante por medio de varios mecanismos naturales siendo el más importante el de la **fotosíntesis**, por el cual el dióxido de carbono es convertido en oxígeno y otros productos utilizando la luz solar. Los vegetales son las entidades que primero se reconocen como productoras de oxígeno a través de la fotosíntesis, sin embargo, se estima que la producción más importante se realiza en los océanos por microorganismos constituyentes del **plancton**.

El oxígeno posee la propiedad de combinarse con casi todos los elementos aunque no por reacción directa en algunos casos. Los altos calores de reacción inducirían a suponer que las reacciones en las que participa presentan cinéticas de muy alta velocidad. Sin embargo, es conocido que el oxígeno requiere por lo regular, para combinarse a temperatura ambiente, la presencia de catalizadores, por ejemplo, la reacción entre hidrógeno y oxígeno para producir agua no ocurre si no es catalizada, hecho que puede atribuirse a la muy alta estabilidad de su molécula. En efecto, la energía de enlace O-O es bastante elevada (-498.3 kJ/mol).

Con el azufre y el selenio se combina fácilmente al calentarse a algo menos de 473 K. Con los metales nobles (Au, Pt, Rh y Pd) no se combina directamente.

El oxígeno atómico tiene una muy limitada importancia en la práctica ya que es sumamente difícil su obtención y, como consecuencia de su elevada reactividad, presenta una vida muy corta. Esta especie tiene sin embargo una gran importancia en la química atmosférica.

El oxígeno presenta dos alotropos: O₂ y O₃ (ozono). La variedad alotrópica triatómica es diamagnética y tiene un punto de ebullición (250.6 K) que es considerablemente más elevado que el del oxígeno molecular. El líquido es de color azul intenso y sólo parcialmente miscible con el O₂ líquido. El ozono es tóxico en concentraciones superiores a las 100 ppm. Sin embargo es clave para la vida pues actúa como filtro atmosférico de las radiaciones ultravioleta (UV) provenientes del sol. El ozono se produce a partir del oxígeno en la alta atmósfera por absorción de dicha radiación UV, el proceso que es endotérmico, puede representarse mediante la siguiente reacción química:



También se puede obtener ozono por acción de una descarga eléctrica sobre el oxígeno.

La estructura de la molécula de ozono fue objeto de discusión durante mucho tiempo, pero los estudios realizados por distintas espectroscopías confirman la estructura angular abierta, que se muestra en la Figura 8-1, desechándose la cíclica triangular anteriormente difundida.

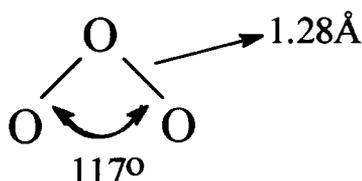
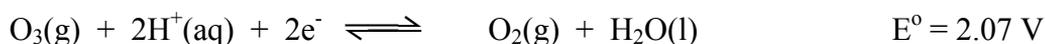
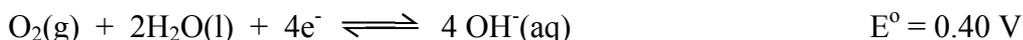
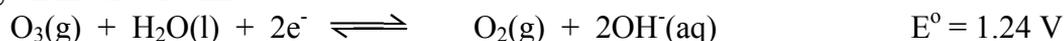


FIGURA 8-1: Estructura de la molécula de ozono.

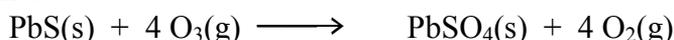
El ozono es inestable y en altas concentraciones es explosivo. El ozono es más oxidante que el O_2 tal como lo demuestra su potencial normal de reducción comparado con el del oxígeno, en medio ácido:



y en medio alcalino:

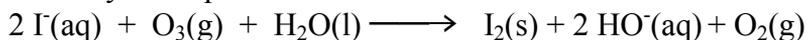


El ozono es capaz de oxidar al sulfuro a sulfato tal como se muestra en la reacción siguiente:



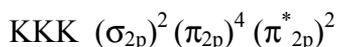
Si bien se han encontrado usos para el ozono en la industria química y en laboratorio, su mayor aplicación se encuentra en su poder germicida y desodorizante de ambientes. El ozono posee una gran reactividad química, combinándose a temperatura ambiente con casi todos los elementos.

Una de las formas químicas de determinación del ozono en el aire se hace por lo general con el llamado papel ozonoscópico que se fundamenta en la reacción de oxidación del ión yoduro por el ozono:



El papel se encuentra embebido en disolución de KI ; uno de los extremos está embebido también con solución que contiene almidón y en el otro extremo se agrega un indicador ácido-base. De esta manera, en el papel se reconocen las presencias del yodo y del HO^- , el cloro, por ejemplo si bien libera yodo, no produce HO^- y por lo tanto no alcaliniza el medio permitiendo diferenciarlo del ozono.

El oxígeno molecular (O_2) es la especie representativa estable en un rango de temperaturas muy amplio. La estructura electrónica de la molécula explica porqué es paramagnética:



En la Figura 8-2 se muestra el diagrama de los últimos niveles de energía ocupados para la molécula de oxígeno.

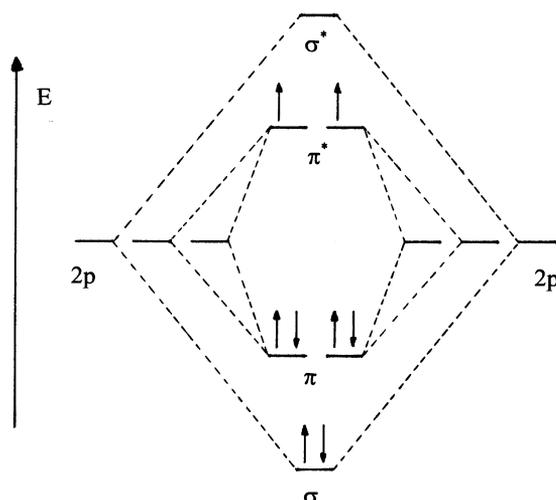


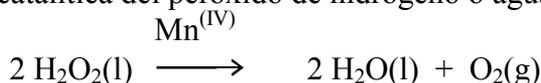
FIGURA 8-2: Diagrama parcial de los niveles de energía para la molécula de oxígeno.

8.1.1 Métodos de obtención del Oxígeno

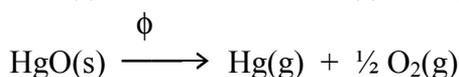
Aún cuando existen métodos químicos que fueron aplicados extensivamente en el pasado con fines industriales y de laboratorio, éstos han sido desplazados por el de licuación y posterior destilación del aire. Este proceso consiste en producir primero la licuación del aire por compresión, enfriamiento y expansión reiterada de éste (efecto de Joule-Thomson). El resultado es un líquido incoloro con una temperatura de ebullición de aproximadamente 80 K cuya composición es mayoritariamente nitrógeno y oxígeno con una pequeña parte de gases nobles. La posterior destilación de este líquido con columnas adecuadas permite obtener nitrógeno líquido de alta pureza cuya temperatura de ebullición es 77.5 K. El oxígeno licuado puro es un líquido de color azulado cuya temperatura de ebullición es 90 K.

Hay una gran variedad de métodos químicos para la obtención de oxígeno; entre ellos los más importantes son los que se describen a continuación.

1. Descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno o agua oxigenada (H_2O_2):



2. Descomposición térmica de compuestos oxigenados tales como sales y óxidos:

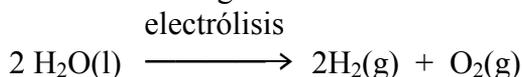


3. Hidrólisis de peróxidos:



4. Electrólisis del agua:

Este proceso consiste en la electrólisis de soluciones diluidas de ácido sulfúrico (el ácido se agrega para aumentar la conductividad eléctrica). En la electrólisis se obtienen proporciones estequiométricas de hidrógeno y oxígeno y este proceso aún se continúa estudiando para obtener hidrógeno que puede ser utilizado como combustible. Los problemas encontrados ya han sido discutidos cuando se estudió el hidrógeno. La reacción neta es la siguiente:



8.1.2 Usos del Oxígeno

Las principales aplicaciones del oxígeno se encuentran en la industria metalúrgica: soldadura, corte de metales, procesos de metalurgia extractiva, refinó y tratamiento de metales. Cada vez se utiliza más el oxígeno o el aire enriquecido, en lugar del aire natural, en la síntesis de productos industriales como trióxido de azufre (SO_3), para la obtención de ácido sulfúrico, oxidación del amoníaco para obtener óxido nítrico, en la preparación del ácido nítrico y nitratos.

El oxígeno líquido se utiliza en los sistemas de propulsión de cohetes espaciales por reacción con hidrógeno líquido. También se lo emplea para preparar aire artificial en equipos submarinos y de navegación a gran altura y para usos médicos.

8.1.3 Compuestos del Oxígeno

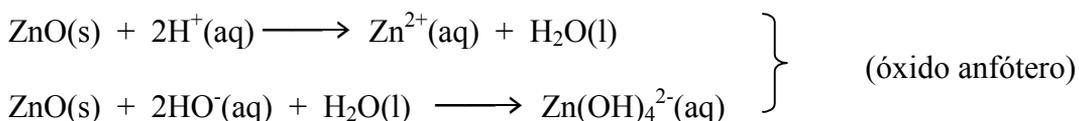
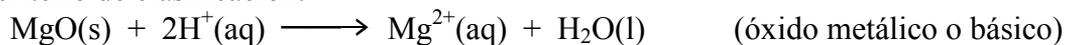
Debido a su pequeño tamaño y alta electronegatividad el oxígeno puede estabilizar estados de oxidación altos de otros elementos, por ejemplo: Cl (VII) en el $\text{Cl}_2\text{O}_7^{2-}$; o el Cr (VII) en el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Dado que muchos de los compuestos de los que forma parte el oxígeno se estudian con otros elementos, solamente analizaremos en este capítulo a los óxidos y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Los óxidos se pueden clasificar de distintas maneras que, en forma resumida, se presentan a continuación.

I) Según el comportamiento en solución acuosa.

De acuerdo con este criterio, los óxidos pueden ser metálicos (básicos); no metálicos (ácidos); anfóteros (reaccionan con ácidos y bases) y óxidos inertes. Se considera que un óxido es básico cuando da reacción alcalina en solución acuosa y por oposición, un óxido es ácido cuando da reacción ácida en solución acuosa. Los óxidos anfóteros son aquellos que frente a ácidos fuertes se comportan como bases fuertes y a la inversa si se los hace reaccionar con bases fuertes. A continuación se muestran ejemplos de cada uno de los tipos de óxidos según este criterio de clasificación.



Como ejemplos de óxidos inertes, que no producen reacciones ácido-base, se pueden mencionar: al óxido nitroso (N₂O) y al monóxido de carbono (CO).

II) Según el tipo de enlace que presentan.

En este tipo de clasificación los óxidos se dividen en dos grandes grupos: óxidos iónicos como el óxido de calcio (CaO) y óxidos covalentes como el dióxido de carbono (CO₂). Es importante hacer notar que esta clasificación no es muy eficiente salvo para describir las propiedades de los casos extremos.

III) Según su composición.

Los óxidos pueden dividirse en óxidos normales; peróxidos y superóxidos. Los óxidos normales contienen el anión óxido (O²⁻); los peróxidos al anión (O₂²⁻) y los superóxidos al anión (O₂⁻).

IV) Oxidos mixtos o mezclas.

Estos son óxidos en los cuales un elemento está en más de un estado de oxidación; en general se considera que el sólido está formado por una mezcla de dichos óxidos como en el caso del plomo: Pb₃O₄ (2 PbO + PbO₂)

Dada la importancia de los peróxidos y superóxidos se describirán las propiedades de algunos de ellos.

8.1.3 Peróxidos

El ejemplo típico de un peróxido lo constituye el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada. Este peróxido puro es un líquido viscoso de color ligeramente azulado que tiene una temperatura de ebullición normal de 424.6 K; un peso específico de 1.47 g/cm³ a 273.2 K y que congela a una temperatura algo inferior a los 273.2 K.

Puro se descompone en forma explosiva con extrema facilidad por lo que no se lo utiliza nunca de esta manera sino diluido en agua, excepto en ciertas aplicaciones muy especiales. Al igual que el agua es un líquido que presenta propiedades fisicoquímicas anormales. Los enlaces por puente de hidrógeno con moléculas vecinas son tan importantes como en el agua.

La estructura de la molécula, que se muestra en la Figura 8-3, ha sido determinada por diversos caminos comprobándose que la misma no es lineal.

Desde el punto de vista químico, el agua oxigenada puede ser considerada como un ácido débil tal como lo muestran los valores de las constantes de disociación:

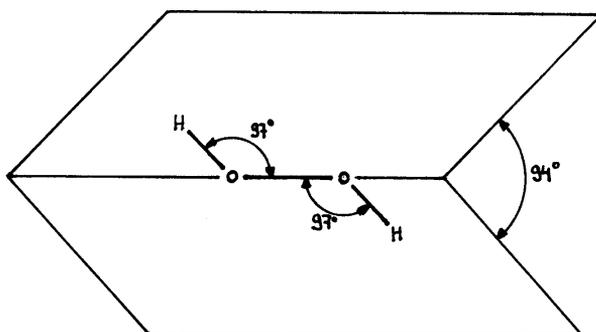
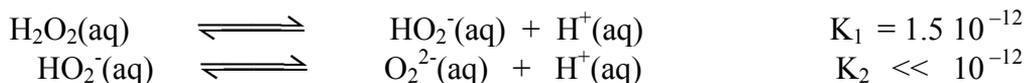
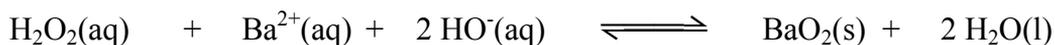


FIGURA 8-3: Estructura de la molécula de peróxido de hidrógeno.

El comportamiento como ácido débil puede también evidenciarse al adicionarse agua oxigenada a una disolución de hidróxido de bario. La disolución alcalina se neutraliza según la reacción:



Desde el punto de la estabilidad puede verse que el agua oxigenada posee un calor de formación relativamente elevado aunque es menor que el del agua:



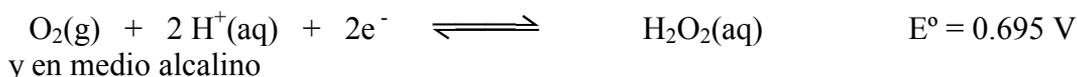
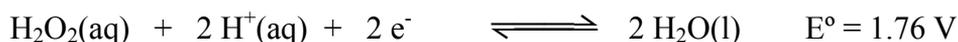
El agua oxigenada es inestable y se descompone lentamente liberando oxígeno según la reacción siguiente:



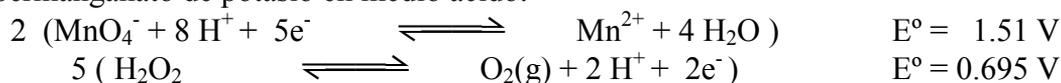
La reacción de descomposición está favorecida por la presencia de iones de metales pesados, materias pulverulentas como por ejemplo el MnO_2 o catalizadores específicos de origen biológico denominados *enzimas*, como la catalasa, presente en la sangre, que rápidamente descompone las soluciones diluidas usadas para desinfección. Trazas de ácidos fijos como el sulfúrico o fosfórico mejoran la estabilidad de las disoluciones de agua oxigenada.

El comportamiento redox del agua oxigenada es particularmente interesante por cuanto puede actuar como oxidante o reductor según sea el medio, ácido o alcalino, y el reactivo sobre el que actúa.

En medio ácido:

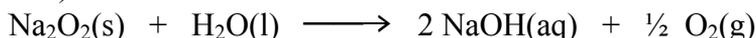


Como se deduce de los valores de los potenciales normales de reducción, el poder oxidante del agua oxigenada en medio ácido es grande y moderado en medio alcalino. Por lo tanto se espera que actúe como reductor frente a compuestos fuertemente oxidantes como es el caso de la clásica reacción con el permanganato de potasio en medio ácido:



Aún cuando la descomposición del agua oxigenada es posible tanto en medio ácido como alcalino en este último caso la velocidad de la reacción es mayor. Por

este motivo los peróxidos al hidrolizarse en medio alcalino no generan agua oxigenada sino liberan oxígeno y dan el hidróxido correspondiente. El peróxido de sodio (oxilita) ilustra adecuadamente el fenómeno:



El agua oxigenada se obtiene por electrólisis de soluciones concentradas de ácido sulfúrico. La formación del peróxido de hidrógeno es el resultado de una serie de reacciones químicas que comienzan con la reacción anódica:



el anión peroxodisulfato formada, se hidroliza según:

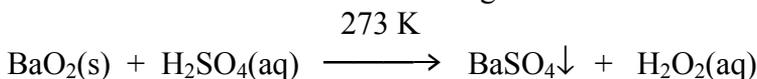


y en una etapa final



El producto se obtiene como una solución diluida que luego debe ser concentrada. Sus soluciones al 30% se expenden con el nombre comercial de "perhidrol" y diluidas al 3% como "agua oxigenada" para uso de desinfección general. En general, la concentración de una solución de agua oxigenada se expresa en "volúmenes". Esta unidad de concentración expresa el volumen de oxígeno que es capaz de liberar dicha solución. Por ejemplo, "agua oxigenada 10 volúmenes" significa que un volumen de la disolución es capaz de liberar por descomposición 10 veces este volumen de oxígeno puro medido a 760 mm Hg y 273 K.

En el laboratorio se obtiene a partir de un peróxido y ácido sulfúrico en un recipiente enfriado con hielo. La reacción es la siguiente:



Al enfriar el recipiente de reacción, el sulfato de bario precipita dejando en la solución el peróxido de hidrógeno.

El principal uso del peróxido de hidrógeno tanto en el laboratorio como en la industria es como oxidante y especialmente en el blanqueo de fibras vegetales y animales. En estos casos suele usarse como portador el borato de sodio que forma con el agua oxigenada un compuesto de adición $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Este compuesto facilita el almacenamiento y transporte ya que estabiliza muy bien al agua oxigenada y al producto comercial se lo llama "perborato de sodio".

En síntesis orgánica se lo emplea para la preparación de peróxidos orgánicos y en reacciones de polimerización. En la industria de pinturas se lo utilizaba para blanquear pinturas con base de plomo. También se lo utiliza en medicina como desinfectante.

8.1.3.2 Superóxidos

Los superóxidos, como se dijo anteriormente, contienen al anión O_2^- . La estructura electrónica de esta especie se puede obtener a partir de la configuración del oxígeno. El diagrama de niveles de energía más altos ocupados con sus respectivos orbitales es el que se muestra en la Figura 8-4.

Como se puede apreciar en el diagrama esta especie iónica es paramagnética y es la responsable del color observado en los compuestos de los que forma parte.

La presencia de un electrón en un orbital Π^* determinará que el orden de enlace sea menor y en consecuencia el enlace será más débil con respecto al oxígeno.

Los superóxidos de potasio, rubidio y cesio se preparan por reacción directa del metal con un exceso de oxígeno; el superóxido de sodio solamente se obtiene por reacción del peróxido con oxígeno a alta presión y temperatura. El litio no forma el superóxido aunque hay alguna evidencia, no confirmada de su formación. Estos superóxidos son sólidos cristalinos de color anaranjado y se ha confirmado sin lugar a dudas la presencia del anión O_2^- en sus estructuras.

Los superóxidos son agentes oxidantes fuertes y reaccionan vigorosamente con el agua según las reacciones siguientes:



La reacción completa para la descomposición del superóxido de potasio es la siguiente:

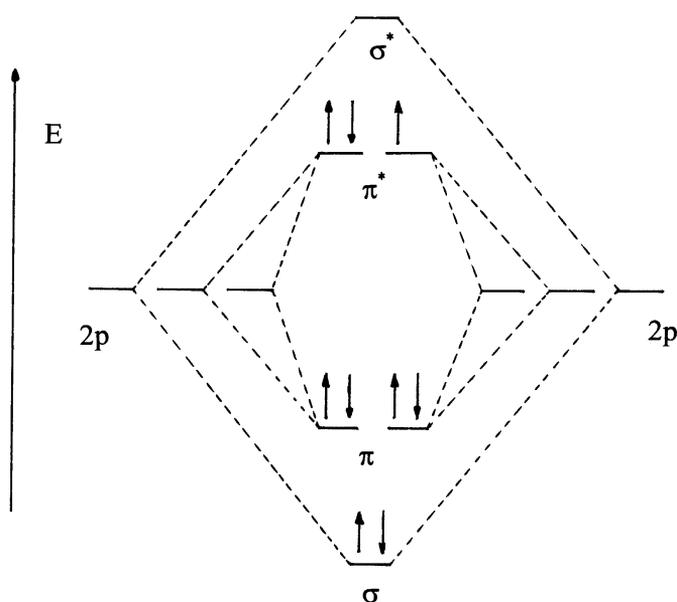
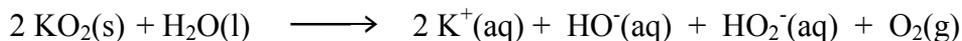


FIGURA 8-4: Diagrama parcial de niveles de energía para el anión O_2^- .

8.1.4 El ozono en la atmósfera

8.1.4.1 Calidad de la atmósfera: un problema de creciente gravedad

La atmósfera terrestre es un benevolente océano de aire compartido por toda la humanidad. Los 15 km inferiores de ella, la troposfera, toca la Tierra y la vida que se desarrolla sobre ella. La troposfera contiene el oxígeno, la lluvia y el dióxido de carbono necesarios para nuestra provisión de alimentos. Muchos de nuestros productos de deshecho son "reciclados" en la atmósfera. Hasta la temperatura del aire que nos rodea está en gran medida controlada por los gases presentes en la troposfera.

En las dos últimas centurias, la actividad del hombre ha alterado la compleja mezcla de gases más rápido que en cualquier otro período de la historia humana.

Ya hemos observado algunos de los efectos producidos: smog, corrosión de materiales, disminución de la capa de ozono estratosférico y lluvia ácida.

8.1.4.2 ¿Qué sorpresas desagradables, que afectarán al planeta entero y al hombre, nos esperan?

Este es el momento de investigar y comprender los cambios producidos por nuestra propia actividad. Debemos recolectar suficiente información, desarrollar técnicas apropiadas y preparar científicos que elaboren un modelo global y preciso de nuestro planeta. Todos debemos comprometernos y confiar en lograr el conocimiento humano de los procesos que gobiernan a los parámetros atmosféricos, reacciones e interacciones. Debemos aprender a ser custodios de la atmósfera para las generaciones futuras.

La atmósfera siempre ha estado cambiando tanto su composición, temperatura y aún su capacidad de autodepuración. Algunas fuentes naturales como los volcanes, que agregan pequeñas cantidades de gases conteniendo azufre y cloro fueron los factores más importantes que generaron cambios atmosféricos hasta la Revolución Industrial.

Las actividades humanas tales como el quemado de combustibles fósiles y biomasa, algunas prácticas industriales y agrícolas y la deforestación han agregado cambios adicionales o han acelerado dichos cambios.

Excluyendo el vapor de agua, los efectos observados no provienen de cambios en los componentes mayoritarios de la atmósfera. De hecho, el 99.9% de la atmósfera es prácticamente constante. Los culpables de los problemas son los constituyentes minoritarios o trazas de ciertos gases. El dióxido de azufre que como máximo llega a tener una concentración de 50 ppb contribuye a generar la lluvia ácida; corrosión de materiales y a disminuir la visibilidad. Los óxidos de nitrógeno producen la lluvia ácida y el smog fotoquímico. Los compuestos clorofluorocarbonados, con una concentración de 1 ppm contribuyen a disminuir la capa de ozono y que conjuntamente con el metano, óxido nitroso y el dióxido de carbono, posibilitan el aumento global de la temperatura y un cambio climático mayor que a través del efecto invernadero natural. De estos gases el más abundante es el dióxido de carbono con 350 ppm mientras que la concentración del constituyente más activo de la atmósfera, radical oxidrilo, es solamente 10^{-5} ppb (partes por billón).

8.1.4.3 Destrucción del ozono

La posibilidad de contaminar la estratosfera hasta el punto de remover parcialmente la capa protectora de ozono fue anunciada hace una docena de años por Rowlinson y Molina. Este enunciado, que parecía improbable, fue ganando sustento científico y se ha transformado en uno de los mejores ejemplos de peligros ambientales de alcances globales. En este problema se pone en evidencia el papel central que debe jugar la química en su comprensión, análisis y solución.

¿Porqué debemos preocuparnos de la química estratosférica?

El ozono en la estratosfera es el filtro natural que absorbe y bloquea la radiación UV del Sol que es dañina para la vida.

La estratosfera es una región sin nubes, seca y fría ubicada entre los 10 y 50 km de altura; contiene aire que se mezcla muy lentamente en sentido vertical y muy

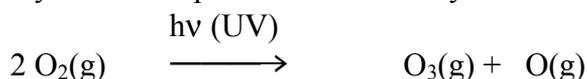
rápida en sentido horizontal. En consecuencia, una vez que los contaminantes son introducidos en esta región no solamente permanecen varios años, sino que además se distribuyen rápidamente sobre todo el planeta. Una gran reducción del escudo de ozono resultará en un aumento de la radiación UV que llega a la superficie de la Tierra con todas sus consecuencias para la vida.

Para comprender cuán fácilmente se puede alterar la capa de ozono es útil recordar que este gas es un componente escaso de la estratosfera; en su máxima concentración llega a unos pocos ppm. Si toda la capa de ozono fuera concentrada en una banda de ozono puro que rodeara la Tierra, a presión atmosférica, su espesor sería de unos 3 mm. Más aún, los mecanismos de destrucción del ozono están basados en reacciones en cadena en las cuales una sola molécula de contaminante puede destruir miles de moléculas de ozono antes de ser eliminada de la estratosfera y removida de la atmósfera por la lluvia.

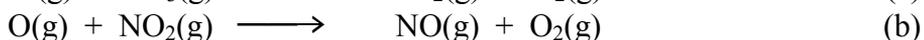
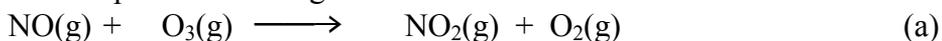
Nuevamente, al intentar dilucidar los mecanismos que destruyen al ozono, se pone de manifiesto el rol crucial de la Química en la comprensión de este problema.

Cincuenta años atrás la formación de la capa de ozono en la estratosfera fue descrita crudamente en términos de cuatro reacciones químicas y fotoquímicas que involucraban especies oxígeno puras (O, O₂ y O₃). Actualmente es necesario conocer las velocidades de al menos 150 reacciones para aproximarse a un modelo preciso que describa la estratosfera y permita predecir los cambios que se producirán por la introducción de ciertos contaminantes.

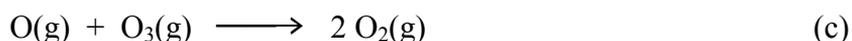
El proceso químico comienza con la absorción de radiación UV proveniente del Sol por moléculas de oxígeno en la estratosfera. La absorción de energía produce la ruptura del enlace y se forman por reacción ozono y átomos de oxígeno:



En el caso de haber óxido nítrico (NO) en la estratosfera se produce una reacción en cadena de gran importancia. El conjunto de reacciones, todas en fase gaseosa, que representan el proceso es el siguiente:

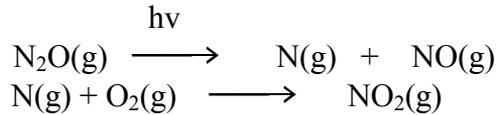


y la reacción neta es:



Las reacciones (a) y (b) constituyen un verdadero ciclo catalítico en el cual las moléculas de NO y NO₂ son los catalizadores. Cada ciclo produce la destrucción de una molécula de ozono y un átomo de oxígeno tal como pone de manifiesto la reacción total.

Actualmente se considera que éste es el mecanismo más importante para la destrucción del ozono en la estratosfera. En la atmósfera natural los óxidos de nitrógeno son provistos por la actividad biológica que libera óxido nitroso (N₂O) en la superficie terrestre y por la acción de bacterias presentes en el agua del mar. Esta molécula relativamente inerte se mezcla lentamente en la estratosfera donde absorbe radiación UV y reacciona para formar óxido nítrico y dióxido de nitrógeno. Este proceso, que ocurre en fase gaseosa, se puede esquematizar de la siguiente manera:



También se producen óxidos de nitrógeno por efecto de descargas eléctricas atmosféricas. Si se introducen en la estratosfera óxidos de nitrógeno tendrán el mismo efecto destructor sobre el ozono.

El problema fue inicialmente intuido cuando comenzaron los vuelos supersónicos a grandes alturas, donde los motores de estos aviones liberan grandes cantidades de óxidos de nitrógeno como productos de la combustión de los propelentes empleados. Las explosiones nucleares también producen óxidos de nitrógeno los que son rápidamente elevados a la estratosfera. La Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos comprobó, en 1975, la disminución de la capa de ozono como consecuencia de una explosión nuclear. El problema merece nuestra atención a pesar de ser insignificante frente a otro mal mayor llamado "invierno nuclear". Ambos efectos ponen de manifiesto lo delicada que es nuestra atmósfera y su sensibilidad a las transformaciones químicas. En la Figura 8-5 se esquematizan algunas de las reacciones que acabamos de mencionar.

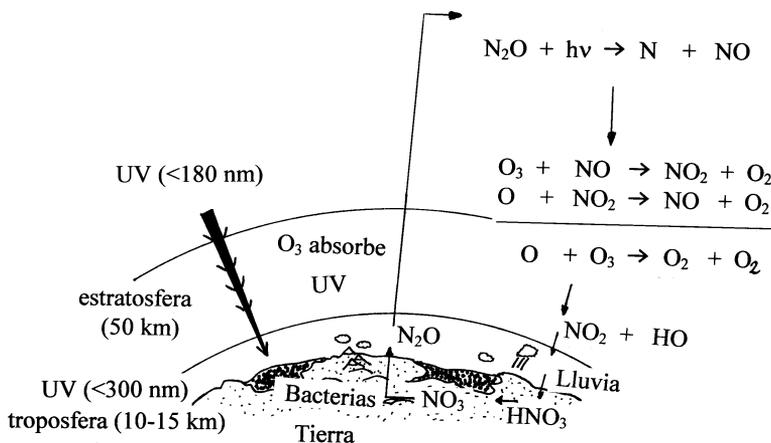


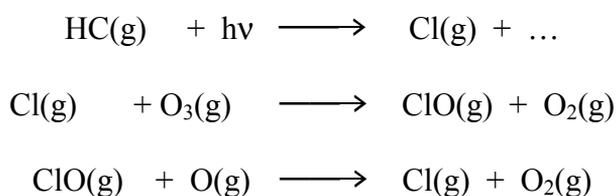
FIGURA 8-5: Esquema de algunas de las reacciones químicas que ocurren en la atmósfera y que tienen algún impacto en el ecosistema.

8.1.4.4 Compuestos halocarbonados

En 1974, justo cuando se comenzaba el estudio del efecto de los óxidos de nitrógeno, se adquirió conciencia sobre otro contaminante atmosférico producido por el hombre. Los compuestos halocarbonados tales como el CFC₁₃ y CF₂Cl₂ (clorofluorometanos o CFM) se habían convertido en propelentes de spray y fluidos refrigerantes muy populares; principalmente por su inercia química. Esta inercia química significaba ausencia de toxicidad y de cualquier otro efecto dañino para los seres vivos. Irónicamente esto no significa otra cosa que, el único lugar donde van estos compuestos es hacia arriba, y al llegar a la estratosfera es posible que ocurra la fotólisis por efecto la radiación UV. Más tarde los químicos se dieron cuenta que cuando la fotólisis ocurre las especies resultantes, Cl y ClO, entrarían en un ciclo catalítico propio destruyendo la capa ozono tal como lo hacen los óxidos de nitrógeno. Inmediatamente que se reconoció este peligro,

comenzó el verdadero estudio de la química del ozono estratosférico. Un estudio realizado por Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos arrojó como resultado que, la adición de estos dos compuestos genera alrededor de cuarenta (40) reacciones nuevas involucrando especies tales como: Cl, ClO, HCl, HOCl, ClONO₂, compuestos halocarbonados y muchos otros.

Muchas de las reacciones y especies mencionadas nunca habían sido estudiadas en el laboratorio. Fueron Stolarsky y Cicerone quienes en 1974 ponen de manifiesto que los óxidos clorados tienen un comportamiento similar a los óxidos de nitrógeno. En ese mismo año Rowland y Molina estudian la fotodisociación de los compuestos halocarbonados y comprueban la existencia de un ciclo catalítico en el que se destruye ozono:



donde HC es un compuesto halocarbonado. Este ciclo es unas 100 veces más rápido que el de los óxidos de nitrógeno.

Estudios posteriores demuestran que la cinética de la etapa limitante del ciclo propuesto por Rowland y Molina explica perfectamente la velocidad observada de destrucción del ozono en la atmósfera.

Los químicos respondieron al desafío planteado y estudiaron en el laboratorio estas reacciones clarificando la fotoquímica de los compuestos potencialmente dañinos ayudados por la panoplia de nuevos instrumentos de medida. Los progresos recientes son enormes, prácticamente es posible generar en el laboratorio cualquiera de estas especies reactivas y determinar las velocidades a las que ocurren estas reacciones tremendamente rápidas. Estas determinaciones, que eran una utopía una década atrás, ahora son una realidad.

Finalmente, determinaciones realizadas en la misma estratosfera han sido revolucionadas por los recientes avances de las técnicas analíticas. Por ejemplo, la NASA posee una modificación del avión espía U2, el ER2 (Earth Resources 2) capaz de muestrear y analizar el aire en la estratosfera. Este avión vuela regularmente desde Punta Arenas (Chile) hasta el Polo Sur (ver el mapa de la Figura 8-6), y entre otras determinaciones mide la concentración de radicales cloro-oxigenados (ClO•). Esta determinación se realiza en forma continua durante todo el vuelo. Esto permite evaluar las dimensiones del famoso "agujero de ozono" localizado sobre la Antártida.

En la Figura 8-7 se observan los perfiles de concentración de ozono y del radical ClO• en las distintas zonas indicadas en el mapa de la Figura 8-6.

El agujero de ozono es un fenómeno natural cuya magnitud es incrementada por la acción del hombre. En efecto, durante parte del año la corriente de aire atmosférico, jet stream, aísla la atmósfera de la región polar del resto. El ozono es consumido naturalmente y por eso su concentración disminuye hasta que en la siguiente estación la atmósfera vuelve a estar comunicada con el resto y se reestablece el valor normal de la concentración de ozono. La mínima

concentración de ozono se hace menor que la natural por la presencia de contaminantes de origen antropogénico.

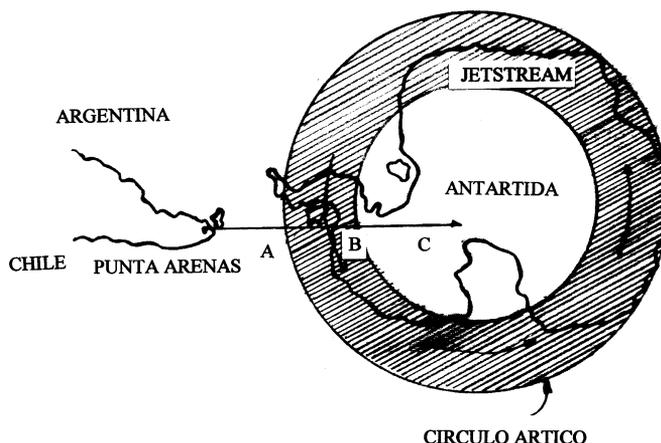


FIGURA 8-6: Mapa esquemático de la región del polo Sur y las corrientes de aire involucradas en la formación del agujero de ozono.

Mucho se ha hecho en lo que respecta a la evaluación problema y su análisis cualitativo y cuantitativo; pero aún queda por hacer, por ejemplo aún no se han determinado las concentraciones de HClO y ClONO_2 en la estratosfera. Mayor precisión en la determinación de algunas velocidades de reacción es aún requerida para cuantificar la distribución de determinados productos. De todos modos, con la información hoy disponible es posible comenzar a legislar sobre el tema para que en el futuro la calidad de nuestra atmósfera sea mejor que la actual, o al menos evitar que continúe su deterioro.

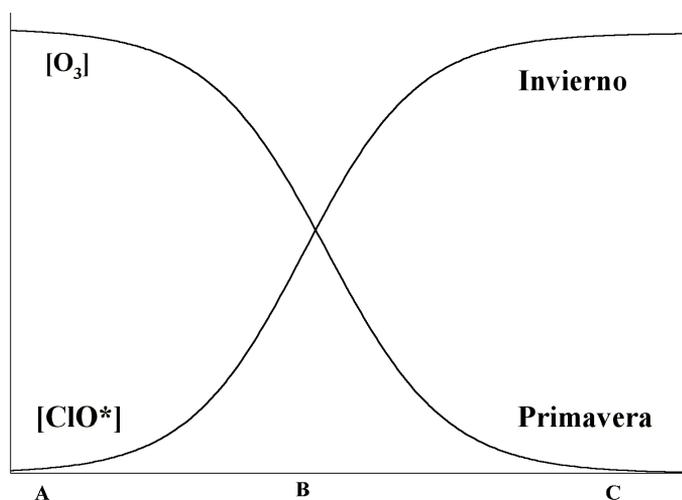


FIGURA 8-7: Perfiles de concentración del ozono y el radical ClO^\bullet en las zonas del mapa de la Figura 8-6.

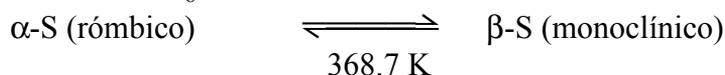
8.2 Azufre

Este elemento se presenta en la corteza terrestre en cantidades relativamente pequeñas, aproximadamente el 0.05%; no obstante ello, se lo encuentra frecuentemente asociado a los fenómenos de vulcanismo y es así que en todas las

zonas volcánicas existen yacimientos de mayor o menor cuantía. En estos casos suele presentarse bajo su forma elemental y los principales yacimientos se localizan en Argentina (Salta), Estados Unidos, Italia (Sicilia), Japón, México y Polonia. También se lo encuentra como sulfuros en minerales como la pirita (FeS_2); la blenda (ZnS) y la galena (PbS). También los combustibles fósiles (algunos tipos de petróleo más que otros) contienen sulfuros; y finalmente, se lo encuentra en aminoácidos como la cisteína y la cistina.

8.2.1 Alotropía del Azufre

El azufre es un sólido amarillo insoluble en agua y no es tóxico. Presenta alotropía del tipo enantiotropía entre una forma rómbica y una monoclinica en la que ambas son formas de S_8 :



Analizaremos ahora el diagrama de fases del azufre, que se muestra en la Figura 8-8, para explicar los cambios estructurales que sufre en distintas condiciones de presión y temperatura. La forma rómbica es estable por debajo de la temperatura de transición (B: 368.7 K), la curva BC corresponde a la forma monoclinica que es estable por encima de la temperatura correspondiente al punto B. Los puntos de fusión de las dos formas se localizan en E (387.7 K) y en C (392.4 K). El punto E se puede alcanzar si se calienta rápidamente el azufre rómbico de forma que no tenga lugar la transición a monoclinico. Las curvas BF y CF muestran, respectivamente, el efecto de la presión sobre el punto de transición y sobre el punto de fusión de la forma monoclinica; es decir, muestran las condiciones de equilibrio entre ambos sólidos (BF) y entre el sólido monoclinico y el líquido (CF). La curva metaestable EF muestra la influencia de la presión sobre el punto de fusión de la forma rómbica. El diagrama muestra la existencia de cuatro puntos triples cuyas temperaturas y fases en equilibrio son las siguientes:

- ❖ B (368.7 K): rómbico, monoclinico y vapor.
- ❖ C (392.4 K): monoclinico, líquido y vapor.
- ❖ E (387.7 K): rómbico, líquido y vapor.
- ❖ F (424.2 K): rómbico, monoclinico y líquido.

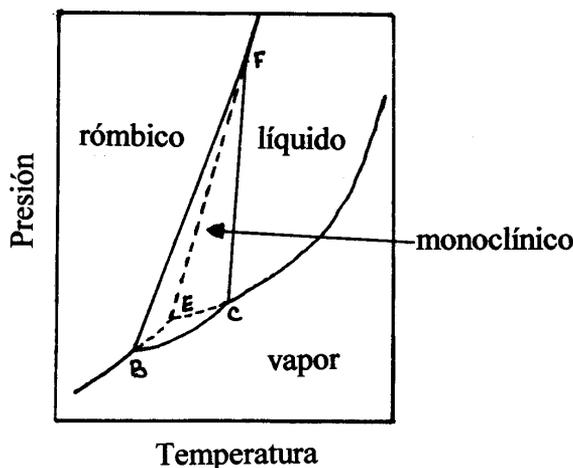


FIGURA 8-8: Diagrama de fases para el azufre.

Si se hubiera hecho un análisis del sistema del azufre mediante la regla de las fases se hubiera llegado a la conclusión que deben existir estos cuatro puntos fijos. La regla de las fases se puede enunciar de la siguiente manera:

$$F = C - P + 2$$

donde F es el número de grados de libertad del sistema; C el número de componentes y P el número de fases en equilibrio. Si el sistema tiene un solo componente ($C = 1$) resulta que el sistema será invariante ($F = 0$) para $P = 3$; es decir deben existir tres fases en equilibrio. Como en nuestro caso se tienen cuatro fases posibles, azufre rómbico, monoclinico, líquido y vapor, se deduce que deben existir cuatro puntos fijos pues éste es el número de combinaciones posibles de las fases existentes.

En resumen, se puede concluir del análisis del diagrama de fases que la región de estabilidad del azufre monoclinico está limitada por las curvas BF, CF y BC y que esta forma no puede existir en otras condiciones.

Se conocen otras variedades alotrópicas como la "flor de azufre" que es una forma de azufre amorfo y el azufre coloidal. En efecto, si se calienta el azufre por encima de su punto de fusión, la masa se hace progresivamente más viscosa y de color oscuro, alcanzando un máximo de la viscosidad aproximadamente a los 473 K. El enfriamiento brusco de esta masa en agua conduce a la formación del llamado "azufre plástico" que está caracterizado por la tendencia a formar hilos por estiramiento. Si calentamos por encima de la temperatura indicada, la viscosidad vuelve a descender hirviendo, a presión atmosférica, a 717.8 K. Dada la facilidad para obtener azufre de alta pureza su temperatura de ebullición se utiliza como patrón para la calibración de sensores de temperatura.

Los cambios de viscosidad con la temperatura pueden explicarse a partir de la estructura del azufre. En efecto, tanto en la variedad monoclinica como en la rómbica, la molécula está constituida por anillos octoatómicos como se muestra en la Figura 8-9.

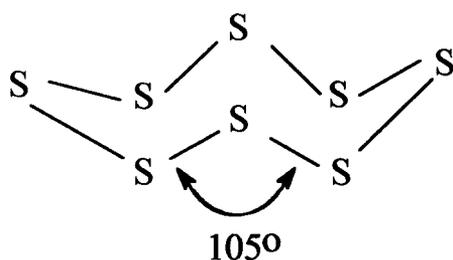


FIGURA 8-9: Representación esquemática de la molécula de S_8 .

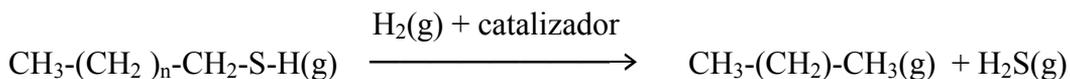
Aún en el azufre fundido se encuentra predominantemente esta forma, sin embargo, estos anillos se vuelven inestables cuando se aumenta la temperatura. Estructuras con anillos de seis y cuatro átomos, que estarían en equilibrio con los anillos de ocho átomos, han sido propuestas pero su existencia no es segura. Es importante la formación de cadenas abiertas por ruptura *homolítica* (en partes iguales) de los enlaces S-S de los anillos de ocho átomos. Estas cadenas abiertas constituyen verdaderos biradicales, que por ser muy reactivos, atacan a los anillos

de ocho átomos formando nuevas cadenas de longitud variable. Aproximadamente a los 473 K la longitud de estas cadenas alcanza su máximo, coincidiendo con el máximo observado en la viscosidad.

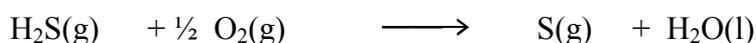
En la bibliografía se citan también otras formas menos importantes del azufre tales como la llamada "lechada de azufre", obtenida de precipitar azufre de polisulfuros por adición de ácidos, o el "gel" de azufre obtenido por idéntico procedimiento pero a partir del tiosulfato de sodio.

8.2.2 Abundancia y extracción

En la antigüedad el azufre era extraído de los cráteres de los volcanes apagados que representaban yacimientos a cielo abierto y de fácil acceso. Con el agotamiento de estos yacimientos se debió desarrollar un sistema que permitiera extraerlo de yacimientos subterráneos. El método actualmente en uso es el que se conoce como método de Frasch que describiremos más adelante. Actualmente se ha desarrollado otro método que permite aprovechar algunas variedades de petróleo que, por tener muy altos contenidos de azufre no son utilizables en la industria petroquímica, y que se han constituido en una fuente de azufre. Mediante este método que se conoce como *desulfurización* del gas natural o petróleo se obtiene el 75% del azufre producido en el mundo. El proceso de desulfurización se puede representar mediante las siguientes reacciones químicas:



El hidrocarburo sulfurado es tratado con hidrógeno en presencia del catalizador adecuado para extraer el sulfuro como sulfuro de hidrógeno. Una vez separado el sulfuro de hidrógeno del hidrocarburo se procede a la oxidación de éste por combustión con aire en defecto obteniéndose el azufre:



El resultado final de este proceso es que se recupera el hidrocarburo que ahora es utilizable y como subproducto se obtiene el azufre presente en el mismo.

Sin embargo, los mayores yacimientos de azufre elemental explotados son de origen seguramente orgánico por reducción del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por la acción de microorganismos. Tal el caso de los yacimientos de azufre de Texas (EE.UU.) explotados por el método Frasch y que rinde un producto de excepcional pureza (99.5%) y por medio de un dispositivo sumamente ingenioso que se muestra en la Figura 8-10. El método consiste en introducir un caño de unos 40 cm de diámetro hasta el "bolsón" de azufre. El tubo introducido en realidad contiene a otros y su esquema se muestra en la Figura 8-11. Por el tubo exterior se inyecta vapor de agua recalentado (a unos 423 K) y por el del medio aire, también caliente. De esta manera se produce una emulsión de azufre fundido que asciende por el caño del medio llegando a la superficie. Luego de eliminado el aire se lo bombea fundido y se lo transporta en barcos y vagones térmicos en estado líquido hasta los centros de procesamiento.

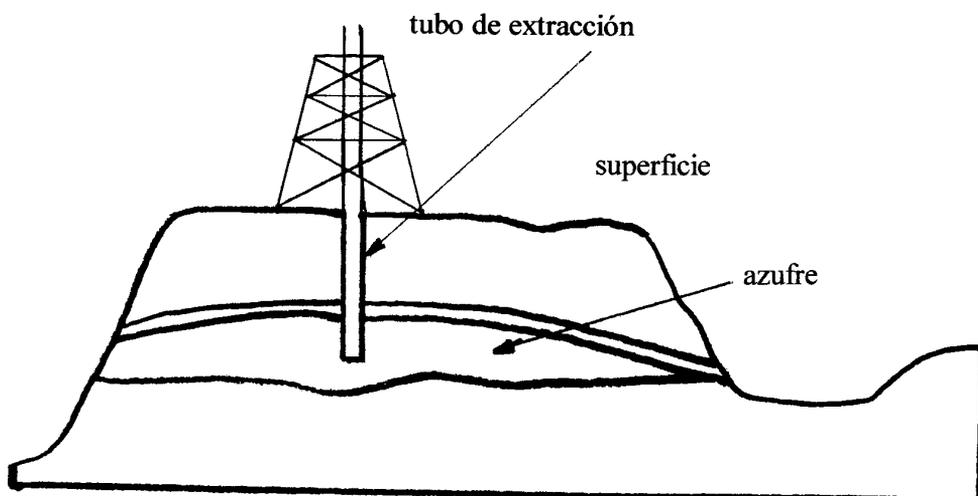


FIGURA 8-10: Esquema del método de extracción de azufre por el proceso Frasch.

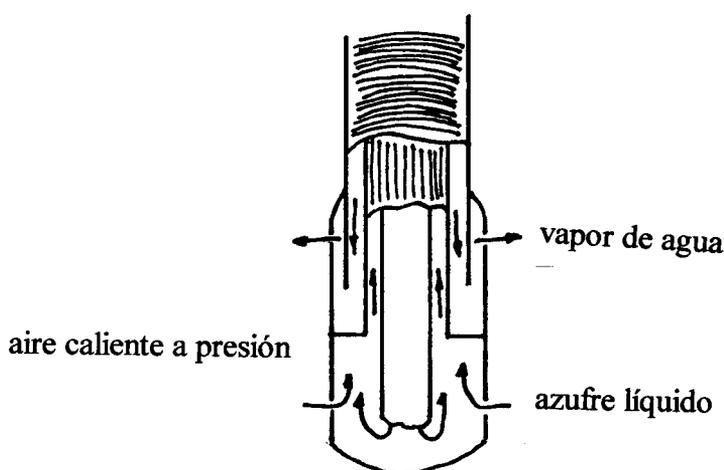


FIGURA8-11: Diagrama que muestra el detalle de la parte final del tubo de extracción del azufre en el método Frasch.

8.2.3 Usos del Azufre

El azufre es utilizado principalmente para la obtención del ácido sulfúrico y en la vulcanización del caucho. También es empleado en la fabricación de detergentes; pólvora; cremas faciales y en la síntesis de insecticidas y fungicidas.

8.2.4 Compuestos del Azufre

Por su estructura electrónica puede actuar captando dos electrones de manera de completar sus orbitales p; puede formar más enlaces promoviendo uno o dos electrones a los orbitales d próximos (hibridaciones sp^3d y sp^3d^2). Tal como se ha señalado para otros elementos, la disponibilidad de orbitales d próximos explica las principales diferencias de comportamiento de los elementos que se encuentran debajo del cabeza de grupo.

El azufre reacciona con los álcalis concentrados (a diferencia del selenio y telurio) en caliente y en exceso de azufre según la reacción general:

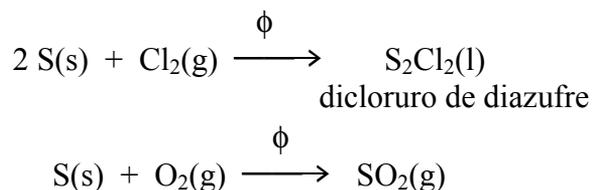


donde x toma diferentes valores.

El azufre además es capaz de combinarse directamente con el hidrógeno para formar el sulfuro de hidrógeno según la reacción:

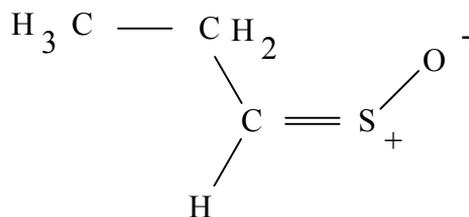


El azufre también se combina con metales para dar los sulfuros y con no-metales (Cl_2 y O_2)



El dióxido de azufre es oxidado a trióxido en el aire y es el componente principal de la *lluvia ácida*.

Con compuestos orgánicos puede formar productos lacrimógenos como por ejemplo este derivado que se encuentra en la cebolla y es responsable de las lágrimas que se derraman al cortarla:



8.2.4.1 Sulfuro de hidrógeno y sulfuros

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un compuesto netamente covalente; su estructura puede explicarse asumiendo una hibridación (sp^3) de los orbitales de valencia del azufre. Es un gas incoloro con un fuerte olor a huevo podrido, muy venenoso, y poco soluble en agua ($K(\text{dis}) = 0.1$). En estado líquido no forma enlaces por puente de hidrógeno pues el átomo de azufre es más grande que el oxígeno y menos electronegativo.

Tanto el selenio como el telurio dan compuestos similares si bien son menos estables que el sulfuro de hidrógeno tal como muestran los datos de la siguiente tabla.

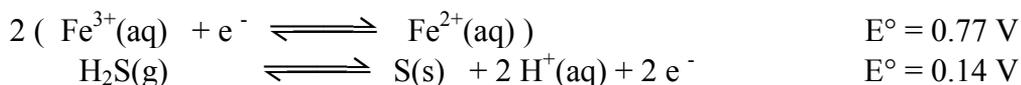
ZH ₂	K ₁	ΔH_f [kJ/mol]	ΔE° [V] $Z(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ZH}_2$
H ₂ S	$9.1 \cdot 10^{-8}$	- 20.6	+ 0.14
H ₂ Se	$1.9 \cdot 10^{-4}$	+ 29.7	- 0.11
H ₂ Te	$2.3 \cdot 10^{-3}$	+ 99.6	- 0.69

El valor de la constante de disociación para los ácidos muestra que el ácido sulfhídrico es débil de donde se explica el hecho que sus sales (sulfuros) solubles sufren hidrólisis.

En el laboratorio se obtiene por acción del ácido clorhídrico sobre el sulfuro de hierro:

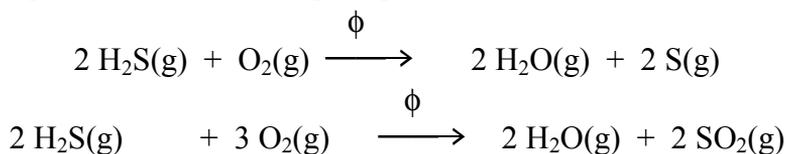


La estabilidad química del compuesto en disolución acuosa es pobre ya que sistemas con muy ligera tendencia oxidante podrán oxidarlo a azufre tal como ocurre con el yodo o el Fe (III):

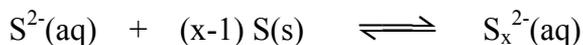


Los oxidantes corrientes (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl_2 , etc.) producen la oxidación de un modo totalmente análogo. La oxidabilidad de los sulfuros es aún mayor en medio alcalino que en ácido.

El sulfuro de hidrógeno reacciona con el oxígeno pudiendo dar distintos productos según la cantidad de oxígeno presente:



El azufre es capaz de formar una serie de iones condensados denominados polianiones. Los más importantes son: H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 , H_2S_5 y H_2S_6 . Estos ácidos han podido ser aislados aún cuando son muy inestables. Los polianiones en cambio son muy fáciles de preparar en medio alcalino por tratamiento de los sulfuros con exceso de azufre sólido. La reacción general puede representarse como sigue:



Los ácidos, a su vez, pueden aislarse por tratamiento de estos aniones con ácido clorhídrico en frío. La estructura aceptada para estos polianiones es la de una cadena zig-zag tal como se muestra en la Figura 8-12 para el H_2S_4 tomado como ejemplo.

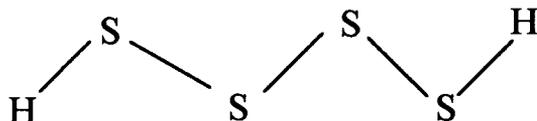


FIGURA 8-12: Esquema de la molécula de H_2S_4 .

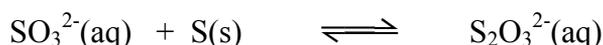
8.2.4.2 Oxidos, oxoaniones y oxoácidos del Azufre

En su estado de oxidación II, el azufre produce las siguientes especies: SO y $S_2O_3^{2-}$ importantes.

El monóxido de azufre que es un gas paramagnético ha sido preparado al vaporizar azufre en presencia de oxígeno en tubos de descarga de alta tensión. Se sabe que esta especie polimeriza en forma de cadenas. Carece por el momento de aplicaciones y su interés es teórico.

El anión tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) es la especie más importante de este estado de oxidación. El ácido derivado de él (ácido tiosulfúrico) es muy inestable y sólo ha podido ser aislado en condiciones extremas y en solventes adecuados. Como en toda especie condensada, la asignación de un estado de oxidación para los átomos de azufre no puede ser hecha de manera precisa y por lo tanto se emplea el estado de oxidación promedio; por eso en este caso se asigna el +II para ambos átomos de azufre. Los tiosulfatos se emplean en fotografía para remover de la emulsión el bromuro de plata que no ha reaccionado con la luz de manera de fijar la imagen latente.

El tiosulfato se puede preparar calentando un sulfito con azufre sólido tal como se muestra en la reacción siguiente:



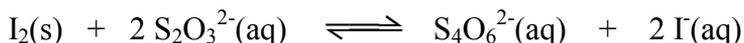
Los tiosulfatos son estables sólo en medio alcalino y débilmente ácido. Frente a ácidos minerales fuertes produce:



El comportamiento en reacciones de óxido-reducción puede deducirse a partir de los potenciales normales de reducción de las siguientes hemirreacciones, la primera en medio alcalino y la segunda en medio neutro o ligeramente ácido:

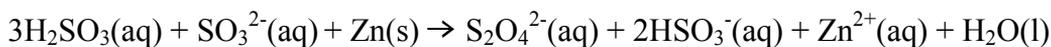


La última hemirreacción fundamenta la reducción cuantitativa del yodo que es la base del método de análisis volumétrico para determinar yodo llamado **yodometría**.



para determinar el punto de equivalencia de esta reacción se emplea almidón como agente indicador pues forma con el yodo un compuesto de color negro intenso (dependiendo de la calidad del almidón empleado, el color puede variar desde el negro hasta el azul oscuro).

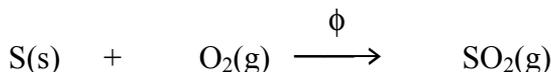
En un estado de oxidación promedio +III se encuentra una sola especie denominada ión ditiónto [$(O_2SSO_2)^{2-}$] que da lugar a la formación de sales conocidas en la industria como hidrosulfitos. La preparación se realiza generalmente por reducción con Zn del sulfito en presencia de ácido sulfuroso según:



Se comporta como un reductor débil en medio ácido y excepcionalmente fuerte en medio alcalino, que fundamentan sus aplicaciones como agente de decoloración. Su comportamiento como ácido se deduce de los valores de las respectivas constantes de disociación; $K_1 = 0.45$ y $K_2 = 3.5 \cdot 10^{-3}$.

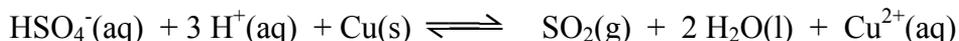
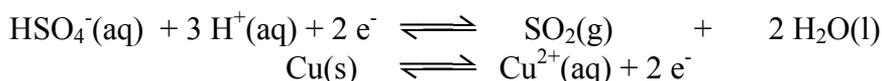
El estado de oxidación +IV es el más importante para el azufre al igual que para el selenio y el telurio. El compuesto más importante es el dióxido de azufre y sus compuestos derivados. El dióxido de azufre es un gas de olor picante y moderadamente soluble en agua y de gran importancia industrial ya que es el intermediario en la producción de ácido sulfúrico.

Industrialmente se lo prepara por combustión de azufre o de sulfuros en aire:



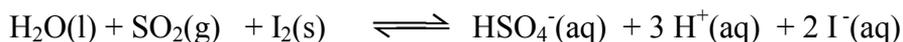
Existen varios métodos para su preparación en el laboratorio:

- a) La adición de ácido sulfúrico al sulfito de sodio.
- b) Reducción del ácido sulfúrico concentrado y en caliente con Cu según:

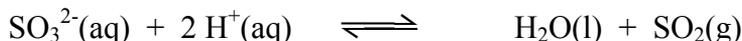


El SO_2 se disuelve en agua dando lugar a la formación del ácido sulfuroso (H_2SO_3) de carácter débil que a su vez da origen a los sulfitos, los bisulfitos (HSO_3^-) y los pirosulfitos ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) por neutralización con álcalis en distintas condiciones.

Todas estas especies están caracterizadas por su fuerte carácter reductor, que se acentúa en medio alcalino. El dióxido de azufre reduce al yodo a yoduro según la reacción:



Los sulfitos son inestables en medio ácido y se descomponen liberando dióxido de azufre:



Los restantes elementos de este grupo forman las respectivas especies; el dióxido de selenio ($\text{SeO}_2(\text{s})$) por hidratación produce el ácido selenioso (H_2SeO_3) que es muy estable y el dióxido de telurio ($\text{TeO}_2(\text{s})$) produciría el correspondiente ácido, sin embargo el mismo no ha podido ser aislado pero se conocen sus sales, los teluritos (TeO_3^{2-}).

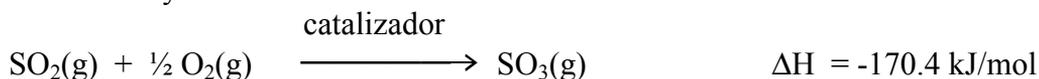
Para el estado de oxidación promedio +V se encuentra el ácido ditiónico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$) que es un ácido fuerte que se prepara por oxidación controlada suave del ácido sulfuroso. Este ácido es relativamente estable y carece, por el momento, de aplicaciones técnicas.

El ácido ditiónico adiciona con facilidad átomos de azufre los que se incorporan en forma de cadena a su molécula. Resulta así la llamada serie tiónica: $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, el tritiónico $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, el tetratiónico $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ y el pentatiónico $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$, etc. En cualquiera de estos aniones el estado de oxidación será progresivamente menor y se puede

calcular como $10/x$ (donde x es el número de átomos de azufre en la molécula). De todos ellos sólo tiene importancia el anión tetratiónato tal como se aclaró anteriormente. Los restantes elementos del grupo no dan compuestos de este tipo.

En el estado de oxidación +VI se encuentran los compuestos más importantes del azufre. Estos son el trióxido de azufre, el ácido sulfúrico y sus sales los sulfatos.

El trióxido de azufre se prepara normalmente por oxidación del dióxido de azufre con aire u oxígeno en presencia de catalizador y preferentemente en caliente. La reacción es muy exotérmica:

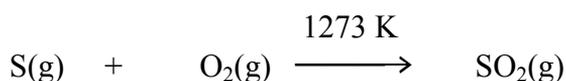


Los catalizadores adecuados son óxidos de metales de transición (Fe_2O_3 , V_2O_5 , etc.).

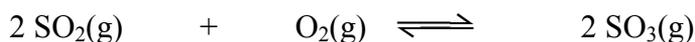
El trióxido de azufre se hidrata a través de un proceso muy exotérmico ($\Delta H \approx -88$ kJ/mol) produciendo violentas proyecciones, desde la disolución, de H_2SO_4 . El trióxido de azufre es un deshidratante tan enérgico que carboniza las sustancias orgánicas con inusitada violencia al sustraerles el agua.

El ácido sulfúrico fue durante mucho tiempo el producto más importante en la industria química y a los índices de producción se los empleaba para medir el grado de desarrollo de un país. Se trata de un líquido a temperatura ambiente y se lo distribuye en forma de disolución acuosa incolora, viscosa y concentrada (98% - 18M). La preparación del ácido sulfúrico se efectúa hoy día casi exclusivamente por *el método de contacto*. Este es un proceso en tres etapas que se muestran a continuación:

I) Producción del SO_2 por combustión de azufre o de algún sulfuro:



II) Oxidación del dióxido de azufre a SO_3



tal como se señaló antes esta reacción se lleva a cabo a baja temperatura (673 K), alta presión y en presencia de catalizador (V_2O_5).

III) Disolución del trióxido de azufre en agua

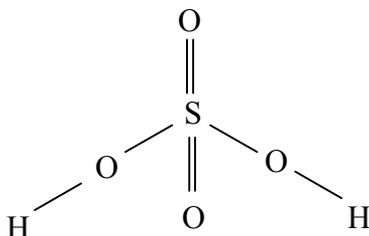


Pero en este proceso, que es como se dijo antes violento, el resultado es que se forma una niebla que es difícil de eliminar; es por este motivo que el trióxido de azufre no es absorbido en agua sino que se emplea una solución de ácido sulfúrico al 98%. En estas condiciones se produce la reacción:



el ácido formado (ácido piro-sulfúrico) puede ser hidratado con facilidad obteniéndose el ácido sulfúrico concentrado.

A la solución del trióxido de azufre en el ácido sulfúrico se la denomina *oleum*. La molécula del ácido sulfúrico es tetraédrica:



El ácido se descompone al hervir perdiendo una molécula de agua y liberando trióxido de azufre según la reacción:



El ácido sulfúrico se hidrata con violencia pues es fuertemente higroscópico, es por este motivo que siempre se debe agregar el ácido concentrado al agua cuando se preparan sus soluciones.

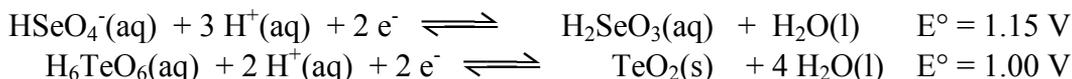
El ácido concentrado es oxidante:



El comportamiento como ácido está caracterizado por ser un ácido fuerte con respecto a la primera disociación y un ácido débil para la segunda ($K_2 = 1.26 \cdot 10^{-2}$).

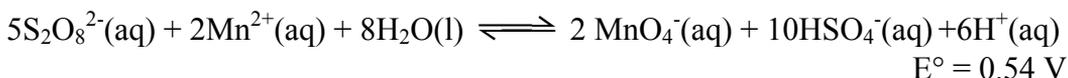
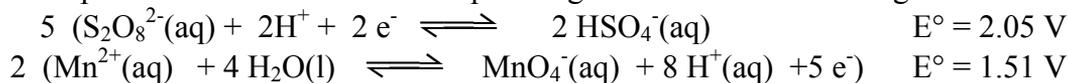
Los sulfatos, sales derivadas del ácido sulfúrico, presentan distintas solubilidades. Por ejemplo, los de bario y plomo son insolubles mientras que el de calcio es poco soluble. Los sulfatos de los metales alcalinos son solubles. Todos los sulfatos son térmicamente estables salvo el sulfato ferroso (FeSO_4).

Los restantes elementos de este grupo producen los ácidos selénico (H_2SeO_4) y el telurico (H_6TeO_6). Estas especies son, a diferencia del ácido sulfúrico, oxidantes fuertes, propiedad que se manifiesta en los potenciales normales de reducción:



Existen compuestos que presentan al azufre en estados de oxidación +VII y +VIII y que contienen grupos peróxido en sus moléculas. Estas especies iónicas son el peroxidisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y el peroximonosulfato (SO_5^{2-}). La preparación de estas especies se hace fundamentalmente por el proceso de oxidación anódica del anión sulfato tal como se vio en la preparación del agua oxigenada. Si existe suficiente concentración del ión K^+ en la solución se produce la precipitación del $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ que es poco soluble.

Ambas especies están caracterizadas por un gran poder oxidante. Por ejemplo, son capaces de oxidar el Mn^{2+} hasta permanganato en medio ácido según:



En la siguiente tabla se resumen los principales oxoácidos y oxoaniones del azufre en sus diferentes estados de oxidación.

Oxoácido	Fórmula	Oxianión	Fórmula
Acido sulfuroso	H ₂ SO ₃	Sulfito	SO ₃ ²⁻
Acido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Sulfato	SO ₄ ²⁻
Acido tiosulfúrico	H ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato	S ₂ O ₃ ²⁻
Acido piro-sulfúrico	H ₂ S ₂ O ₇	Pirosulfato	S ₂ O ₇ ²⁻
Acido ditiñoso	H ₂ O ₂ SSO ₂	Ditiñito	O ₂ SSO ₂ ²⁻
Acido ditiónico	H ₂ O ₃ SSO ₃	Ditiñato	O ₃ SSO ₃ ²⁻
Acido politiónicos	H ₂ O ₃ SS _n SO ₃	politiónatos	O ₃ SS _n SO ₃ ²⁻

Finalmente se mencionan algunos usos más importantes de los oxocompuestos del azufre.

El principal uso del dióxido de azufre es como blanqueador en diversas industrias. Se lo emplea para blanquear la pulpa de madera utilizada en la industria papelera y de textiles. También se lo utiliza como conservador de frutas y vegetales.

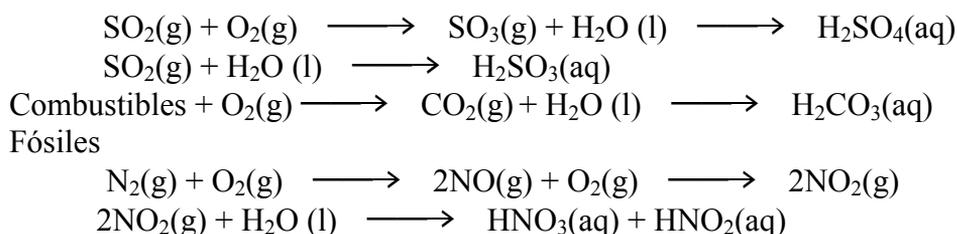
El uso más importante del ácido sulfúrico es la fabricación de superfosfatos para abono y en mezclas adecuadas con el ácido nítrico como *mezcla nitrante* para la síntesis de la nitrocelulosa, colorantes, explosivos, lacas, etc. Dado su bajo costo es además el agente acidificante normal en la industria. Se lo utiliza en la fabricación de detergentes y fibras sintéticas.

8.2.4.2.1 La lluvia ácida

La lluvia ácida es uno de los problemas más importantes de contaminación atmosférica a los que tiene que enfrentarse la sociedad moderna.

Cuando la atmósfera recibe fuertes dosis de óxidos de azufre y nitrógeno, estos compuestos, por reacciones químicas complejas, se convierten parcialmente en ácidos sulfúrico y nítrico. Alguna de esas partículas ácidas desaparecen por gravedad o por impacto contra el suelo, edificios, plantas, etc.: es la llamada precipitación seca. Otras, permanecen en la atmósfera, se combinan con la humedad de las nubes y caen con la lluvia, la nieve y el rocío: es la **lluvia ácida**.

El carbón, así como otros combustibles minerales, son los responsables de verter a la atmósfera el óxido de azufre. Las altas temperaturas de las combustiones combinan químicamente el nitrógeno y el oxígeno presentes en el aire y forman el óxido de nitrógeno. Esto se puede representar según las siguientes reacciones químicas:



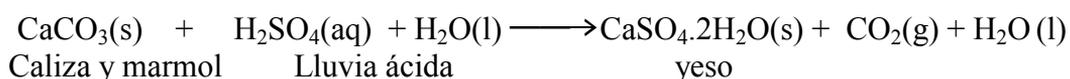
El agua de lluvia es ligeramente ácida porque el agua y el CO₂ del aire forman ácido carbónico y tiene un pH entre 5.7 y 7.0.

Efectos de la lluvia ácida

Los efectos de la lluvia y la precipitación ácida en lagos y corrientes de aguas implica la muerte de crustáceos, insectos acuáticos y moluscos y la desaparición del fitoplancton, lo que provoca con el tiempo la imposibilidad de sobrevivencia del resto de la fauna por falta de alimento y vuelve los lagos transparentes.

En el suelo, la acidez penetra en la tierra y afecta las raíces de los árboles, al tiempo que sus hojas se ven afectadas también directamente por las gotas de lluvia que reciben. El proceso de envenenamiento de la flora termina con la muerte de las plantas y árboles.

Los edificios, estatuas formadas por mármol y caliza y las construcciones de hormigón también se ven seriamente afectados; deben ser continuamente restaurados, evidenciando el denominado “mal de piedra”, que se representa con la siguiente ecuación:



La consecuencia de la lluvia ácida en el ser humano determina un incremento muy importante de las afecciones respiratorias (asma, bronquitis crónica, síndrome de Krupp, etcétera) y un aumento de los casos de cáncer.

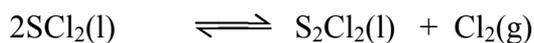
La contaminación debilita todo el organismo, sea humano, vegetal o animal, y eso provoca una disminución de las defensas y una mayor disposición a contraer enfermedades. Los más afectados son los niños, las personas mayores, las mujeres embarazadas y los aquejados de dolencias crónicas como corazón, circulación y asma.

8.2.4.3 Compuestos halogenados

Los más importantes son los cloruros. Según su composición se pueden clasificar en:

Tipo Z_2Cl_2 : Son los llamados protocloruros. Se conocen los respectivos del S y el Te. Se obtienen por pasaje de cloro sobre exceso del elemento. Tiene sólo importancia el Cl_2S_2 (es un líquido anaranjado de olor nauseabundo) que se utiliza en virtud de su gran poder disolvente del azufre y que se hidroliza fácilmente en agua con liberación de HCl y S.

Tipo ZCl_2 : Se conocen para los tres elementos y se obtienen tratando a los Z_2Cl_2 con exceso de cloro. El dicloruro de azufre se descompone con facilidad y al cabo de unas pocas horas la reacción es completa:



Tipo ZF_6 : El compuesto hexahalogenado sólo se obtiene con el flúor. El hexafluoruro se puede preparar con los tres elementos; es muy estable y no hidroliza como los cloruros. La geometría de la molécula es octaédrica y se puede explicar asumiendo una hibridación sp^3d^2 de los orbitales atómicos del átomo central. El hexafluoruro de azufre es químicamente inerte y se lo emplea como aislador gaseoso en instalaciones de alta tensión.

8.3 Polonio

El polonio se presenta en los minerales de U y Th como producto de las series de desintegración radioactiva. El isótopo más accesible, ^{210}Po (α , 138.4 d) puede obtenerse en cantidades del orden del gramo, por irradiación del Bi, en reactores nucleares.

El polonio puede separarse mediante calentamiento, por sublimación. Es intensamente radioactivo, requiriéndose técnicas especiales para su manejo.

Su química recuerda la del Te, pero es un poco mas “metálica”.

MURAL DE LA CIENCIA

Los experimentos realizados hasta la fecha no nos permiten afirmar hasta qué punto se comportan los individuos de forma racional e individualista en la sociedad, pero nos permiten cuestionar la afirmación de que somos por naturaleza totalmente egoísta y racionales.

EL DESCUBRIMIENTO DEL FLUOR

Los halógenos cloro, yodo y bromo eran elementos muy conocidos ya en 1830. La existencia del cuarto halógeno, el flúor, era también conocida pero, a pesar de muchos esfuerzos, no se había logrado su preparación y se tardó más de medio siglo en lograrlo.

El uso del mineral fluorita como fundente fue descrito por Agrícola en 1529; su termoluminiscencia fue anunciada por Elscholtz en 1676. La propiedad que tenían las soluciones acidificadas de la fluorita para carcomer el vidrio fueron descritas y utilizadas por Schwanhard que era un fabricante de anteojos. Un siglo más tarde, Marggraf demostró que el mineral fluorita es químicamente diferente al denominado en aquel entonces como fluorita "pesada" (BaSO_4) y a la fluorita selenítica (CaSO_4).

Scheele realizó investigaciones que condujeron al descubrimiento y aislamiento del ácido fluorhídrico en 1771. El fluoruro de hidrógeno gaseoso fue obtenido por Gay-Lussac y Thenard en 1809 por medio de una destilación en recipientes metálicos. Entre 1813 y 1814 Davy publicó algunos trabajos sobre los compuestos del flúor y fue quién, siguiendo las sugerencias de Ampère, dio el nombre de flúor al elemento. Davy realizó numerosos esfuerzos tendientes al aislamiento del elemento pero en lo único en que tuvo éxito fue en arruinar su salud debido a los efectos tóxicos del flúor y sus compuestos.

Gay-Lussac y Thenard también fracasaron en aislar el elemento y sufrieron intoxicaciones con fluoruro de hidrógeno. George y Thomas Knox de la Academia Irlandesa diseñaron un aparato metálico para intentar aislar el elemento pero resultaron severamente intoxicados. El químico belga Paulin Louyet murió a raíz de sus persistentes esfuerzos para aislar el flúor, el mismo camino siguió Jérôme de Nicklès de Nancy.

Las primeras evidencias concretas de la síntesis del flúor fueron presentadas por el electroquímico inglés George Gore aunque solamente pudo demostrar la presencia del elemento por su reacción explosiva con el hidrógeno.

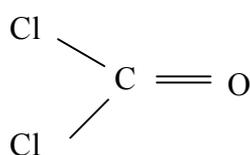
El éxito en la preparación del flúor fue alcanzado en 1886 por Moissan. Después de muchos fracasos que afectaron seriamente su salud logró el objetivo mediante la electrólisis del fluoruro ácido de potasio disuelto en ácido fluorhídrico anhidro. La celda de reacción consistía en un tubo en U de platino y los electrodos eran de

una aleación de platino e iridio. La liberación del flúor en el ánodo se demostraba por la vigorosa reacción de éste con silicio elemental.

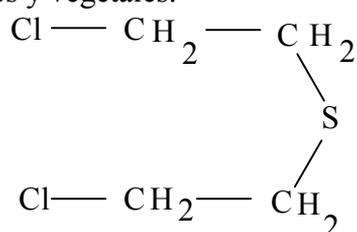
9. ELEMENTOS DEL GRUPO 17 (VII)

																VII		
																	F	
																	Cl	
																	Br	
																	I	
																	At	

Todos han oído hablar de la guerra química y que durante la Primera Guerra Mundial se conocieron los efectos desastrosos que el cloro, bromo, fosgeno y gas mostaza causaron sobre los hombres, animales y vegetales.

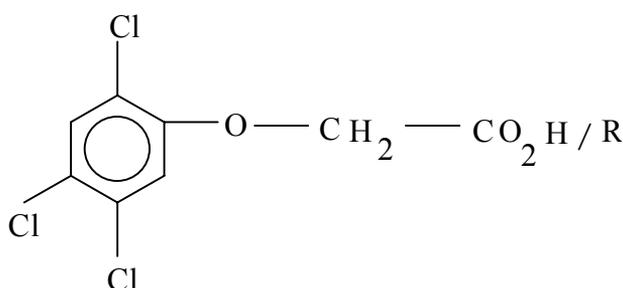


fosgeno



sulfuro de 2,2'-dicloro-dietilo
(gas mostaza)

Hace pocos años, luego de terminada la guerra en Vietnam se descubrió el efecto cancerígeno del "agente naranja" cuyo nombre sistemático es: ácido 2,4,5-triclorofenoxietanoico o 1,4,5-T. Este compuesto y sus ésteres son poderosos agentes desfoliantes y como tales se los utilizó en la guerra. Sin embargo, no solamente afectaron a la flora sino que también a los hombres que estuvieron en contacto con él.



Fórmula del ácido 2,4,5-triclorofenoxietanoico o algún éster (si el H es reemplazado por R)

Pero también, con toda seguridad han oído hablar del flúor en la pasta dental; del cloro en el agua y piletas de natación; de tranquilizantes con base de bromo; de la tintura de yodo como antiséptico y muchos otros compuestos similares.

Lo importante es que todos estos compuestos tienen algo en común y es que contienen elementos que pertenecen al Grupo VII de la Tabla Periódica conocidos como halógenos (*formadores de sales*).

Este grupo está constituido por cuatro elementos flúor, cloro, bromo y yodo que son relativamente comunes y abundantes en la naturaleza y un quinto elemento, el astato, que se presenta en pequeñas cantidades que tiene un isótopo radioactivo de vida media corta.

En condiciones normales se presentan como moléculas diatómicas con sus átomos unidos a través de un enlace simple. Todos los elementos son muy reactivos y no existen libres en el estado elemental. El flúor y el cloro son gaseosos, el bromo es líquido y el yodo es sólido. Son volátiles porque las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas son débiles y solamente en el caso del yodo son suficientes para que aparezca en estado sólido. Todos son coloreados.

Todos los halógenos, en estado puro, son sustancias tóxicas peligrosas. El flúor es el más peligroso y la toxicidad decrece a medida que aumenta el número atómico del halógeno. Incluso el yodo debe manipularse con precaución. Como ejemplo, para el cloro los límites de toxicidad son los siguientes: límite de tolerancia: 0.005 mg/dm³; límite de peligro: 0.2 mg/dm³; muerte rápida: 2 mg/dm³. En general, estos elementos tienen un olor que es característico de las piletas de natación.

Todos se disuelven en agua (produciendo reacciones químicas que serán discutidas más adelante) y las soluciones son ligeramente amarillentas para el cloro, rojas para el bromo y pardas para el yodo. Se disuelven en solventes orgánicos dando colores característicos según el tipo del solvente.

Su estructura electrónica en la capa de valencia es: ns²np⁵. Como es de esperarse de la estructura electrónica de estos elementos, todos son no metálicos y en sus reacciones tienen gran tendencia a alcanzar la configuración de gas inerte por adquisición de un electrón adicional. Las electroafinidades y electronegatividades elevadas que presentan estos elementos, justifican la facilidad con que forman los iones haluro (X⁻) y por lo tanto su química estará centrada en el estado de oxidación -1. Sin embargo son también importantes los compuestos en los que estos elementos, excepto el flúor, actúan con estados de oxidación positivos.

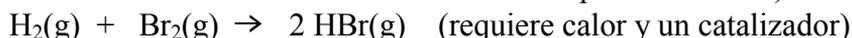
En la tabla siguiente se listan algunas propiedades de los elementos de este Grupo. Como puede apreciarse en la Tabla, el flúor presenta ciertas características que podrían calificarse de anómalas con respecto a los demás elementos pues no coinciden con las tendencias generales observadas en el Grupo.

Tanto los radios atómicos como los iónicos y la longitud de enlace X-X crecen hacia abajo. La energía de disociación (ΔH_d) también disminuye hacia abajo en el Grupo, excepto el flúor que presenta un valor que sale de esta tendencia, debido a que la distancia de enlace es pequeña y en consecuencia la repulsión entre los átomos de flúor es mayor. La afinidad electrónica también disminuye hacia abajo.

Los datos de los potenciales normales de reducción muestran la disminución del poder oxidante de los halógenos a medida que aumenta el número atómico.

X	Afinidad electrónica [kJ/mol]	Electronegatividad	E ^o [V] $\frac{1}{2}X_2 + e^- \rightarrow X^-$	radio atómico [nm]	radio iónico [nm]	longitud enlace [nm]	ΔH_d (kJ.mol ⁻¹)
F	-328	4	2.87	0.072	0.136	0.142	157.3
Cl	-348.7	2.8	1.36	0.099	0.181	0.200	242.3
Br	-324.5	2.7	1.065	0.114	0.195	0.229	192.5
I	-295.3	2.2	0.535	0.133	0.216	0.266	151

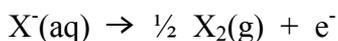
Los halógenos son los elementos más reactivos de la Tabla Periódica. El flúor es el más electronegativo y reactivo del sistema periódico y en el grupo, la reactividad, disminuye a medida que se desciende en él. La reactividad se puede comparar tomando como ejemplo la reacción con el hidrógeno en fase gaseosa:



Se observa que el flúor produce una reacción explosiva mientras que los demás elementos y a medida que se desciende en el Grupo, presentan reactividades cada vez menores. Los halógenos también pueden reaccionar con compuestos orgánicos para producir los correspondientes derivados halogenados.

9.1 Métodos de obtención

Puesto que, con la única excepción de los yacimientos de iodatos, los halógenos se encuentran en la naturaleza al estado de haluros, los métodos de preparación se reducen en definitiva a la oxidación del ión haluro.

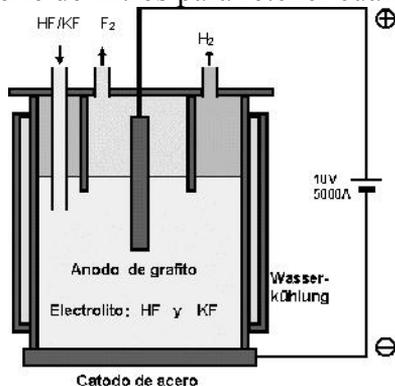


La oxidación puede realizarse por vía química o electroquímica y para el caso particular del ión flúor esta última es la única posible por cuanto el elemento es el oxidante más fuerte que existe.

9.1.1 Métodos de obtención Industrial:

FLUOR

El flúor se puede obtener por un método electrolítico utilizando ácido fluorhídrico con fluoruro de potasio disuelto para aumentar la conductividad de la solución. Una variación de este proceso consiste en electrolizar directamente el fluoruro de potasio fundido con ánodos de grafito y la misma cuba, de cobre, sirve de cátodo. En ambos casos el flúor producido es condensado a baja temperatura luego de pasar por una serie de filtros para retener cualquier impureza.



COLORO

Si bien en la pag. 97, vimos el método de Down donde se obtiene cloro conjuntamente a la obtención del sodio, existen principalmente otros métodos industriales para separar el cloro y sus coproductos:

1- INSTALACIONES CON CELULAS DE MERCURIO

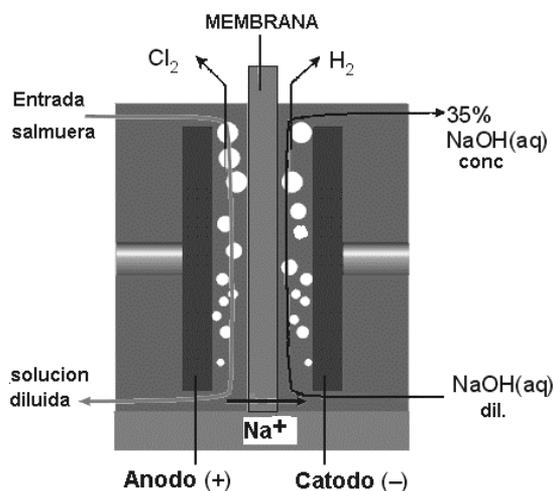
La electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio produce hidróxido de sodio, cloro e hidrógeno según el proceso ya visto de Castner- Kellner (pag 99).

Desde el punto de vista ecológico, las electrólisis con cátodos de mercurio han estado acusadas de contribuir a la contaminación atmosférica y acuática. Actualmente la técnica moderna ha puesto a punto ánodos dimensionalmente estables contruidos de titanio, recubiertos de metales nobles, que proporcionan una economía en el consumo energético y permiten obtener un cloro más puro, sin contaminación de CO_2 y otras materias orgánicas cloradas. Los efluentes (líquidos y gaseosos) son desmercurizados.

2- INSTALACIONES CON CELULA DE MEMBRANA

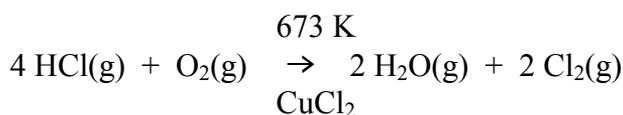
El método de membrana polimérica se esta adoptando en todas las nuevas fabricas.

Es necesario eliminar la dureza del agua, si no, los hidroxilos reaccionan con el Ca(II) y el Mg(II) , taponando la membrana. La misma está fabricada a base de polímeros perfluorosulfónicos y es permeable sólo a los cationes (Na^+ , H^+), impidiendo el paso a los aniones (Cl^- , OH^-). Se pueden obtener disoluciones de hidróxido sódico de concentración superior al 30 %. Dichas disoluciones son de elevada pureza y requiere un consumo de energía para evaporar el agua al objeto de alcanzar la concentración de 50 % en NaOH (calidad comercial). Ventajas: No es tóxica, es estable a la electrólisis, a las concentraciones de sal común elevadas, y a la presencia de oxidantes, como el cloro



Las células de membrana tienen la ventaja sobre las de mercurio y diafragma de que no utilizan ningún material contaminante para la separación de los productos electrolíticos, siendo su consumo energético similar al de las de diafragma. Sin embargo, el coste que supondría el reemplazamiento de las células existentes de mercurio por las de membrana, no justificaría el cambio de tecnología, habida cuenta que los enormes progresos conseguidos en las de mercurio, hacen que las ventajas medioambientales de dicho cambio sean mínimas.

3- PROCESO **DEACON**. Consiste en la oxidación del cloruro de hidrógeno con oxígeno, del aire, en presencia de un catalizador adecuado (cloruro cúprico) a temperaturas moderadamente altas. La reacción química que representa el proceso es la siguiente:



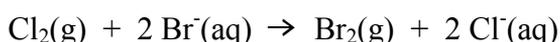
El proceso es rentable porque utiliza como materia prima el ácido clorhídrico proveniente de los desechos de otras industrias. Finalmente, el cloro obtenido se seca con ácido sulfúrico.

Existe un cuarto método (Weldon) que utiliza la misma reacción empleada en la obtención en el laboratorio. De todos estos métodos, el de la electrólisis de la salmuera es tal vez el más utilizado en la actualidad.

BROMO

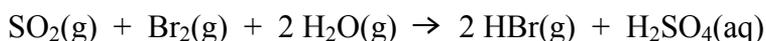
El bromo es extraído del agua de mar mediante un proceso en cuatro etapas:

I) Se trata el agua de mar con cloro de manera de desplazar al bromuro como bromo:



II) Se expulsa el bromo producido mediante burbujeo de aire.

III) El aire se mezcla con dióxido de azufre y vapor de agua:



IV) Finalmente la mezcla de ácidos se trata con cloro y el bromo se expulsa con vapor de agua

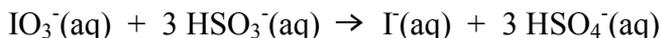


Es importante destacar que para obtener 1 tonelada de bromo se requiere procesar casi 22000 toneladas de agua de mar.

YODO

El yodo se encuentra como yoduro en la sal común, en el agua de mar y en las algas marinas, a muy bajas concentraciones y como yodatos en el Nitrato de Chile, en forma de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ en un 0.3%

El yodo se extrae directamente del Nitro de Chile donde está como impureza bajo la forma de yodato (IO_3^-). Las reacciones químicas que representan el proceso son las siguientes:

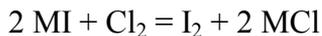


se agrega más yodato:



O bien a partir de yoduro

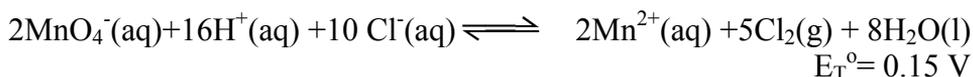
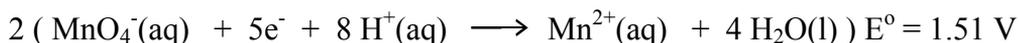
Método similar a la obtención de bromo a partir de agua de mar:



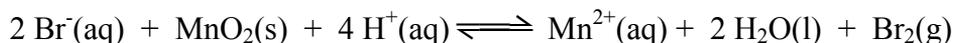
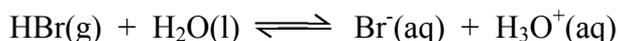
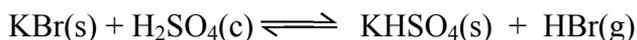
9.1.2 Métodos de obtención en el laboratorio

Los métodos químicos para la obtención de cloro, bromo y yodo partiendo del ión haluro respectivo son los más utilizados en el laboratorio. En principio, sólo basta un oxidante mejor que el haluro que se desea oxidar y un medio conveniente.

La reacción tradicional de preparación de cloro en el laboratorio consiste en la oxidación del cloruro proveniente del ácido clorhídrico con permanganato de potasio.

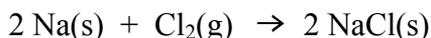
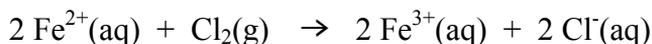
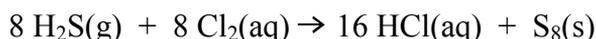


El bromo y el yodo se pueden preparar de la misma manera que se muestra a continuación y, empleando al bromo como ejemplo, se pueden escribir las siguientes reacciones:



9.2 Los halógenos como agentes oxidantes

Ya se ha dicho que los halógenos son agentes oxidantes fuertes, en particular el flúor es el oxidante más poderoso de la Tabla Periódica. Este poder oxidante se muestra para una serie de reacciones tomando como ejemplo al cloro:



Otro ejemplo del poder oxidante de estos elementos lo presentan ellos mismos en una serie de reacciones entre ellos; de hecho son capaces de desplazarse de sus compuestos siguiendo la regla que el halógeno de menor número atómico desplaza los de mayor número atómico, o dicho de otra forma más gráfica, un elemento cualquiera del Grupo, puede desplazar a cualquiera de los que tiene debajo de él; la reacción inversa no es posible. La reacción general es la siguiente:



y en la tabla que sigue se muestran las distintas combinaciones que conducen a una reacción.

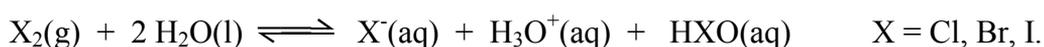
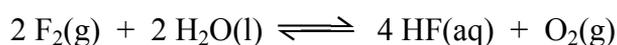
Y	X
F	Cl, Br, I
Cl	Br, I
Br	I

Los halógenos oxidan los metales siendo el flúor capaz de oxidar a todos los metales del sistema periódico incluso a los denominados nobles (oro y platino). La tendencia en el Grupo es que la facilidad para oxidar metales decrece a medida que aumenta el número atómico.

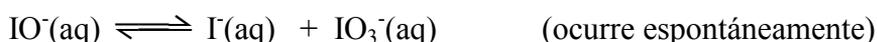
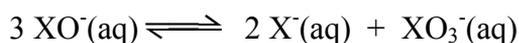
Los halógenos también oxidan a los no metales. Salvo al nitrógeno y a los gases nobles (excepto el xenon) el flúor oxida a todos los no metales. El cloro reacciona directamente con el fósforo y el azufre. Otros elementos como el carbono, nitrógeno y oxígeno no reaccionan directamente con el cloro, bromo e yodo.

9.3 Reacciones con agua y álcalis

Se dijo al comienzo que todos los halógenos se disuelven en agua con excepción del flúor que la descompone:



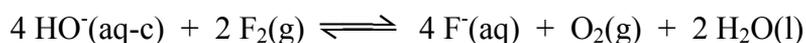
El grado de progreso de la reacción decrece con el número atómico del halógeno. En medio alcalino ocurre la misma reacción pero en caliente o con el tiempo la dismutación continúa:



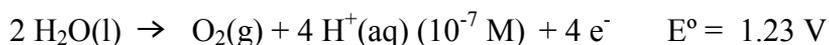
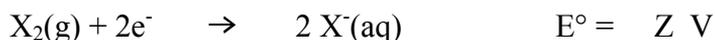
El flúor reacciona en medio alcalino de manera diferente; si la reacción ocurre en medio alcalino diluido:



El F_2O debe considerarse como el difluoruro de oxígeno. En cambio, en medio alcalino concentrado, la reacción es la siguiente:



Las reactividades relativas de los halógenos se pueden deducir también de sus reacciones con el agua pura:



donde Z es el valor del potencial normal de reducción de cada halógeno (ver la Tabla al comienzo de este capítulo). Por lo tanto, para cada elemento, los valores de ΔE° [$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo})$] se indican en la siguiente tabla.

X_2	ΔE° [V]
F_2	1.64
Cl_2	0.13
Br_2	-0.165
I_2	-0.695

Recordando que el cambio de energía libre de una reacción, $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$, nos indica la espontaneidad de una reacción ($\Delta G^\circ < 0$ significa que la reacción ocurre espontáneamente) se puede deducir que el flúor reaccionará con el agua desprendiendo oxígeno con más facilidad que los otros elementos, luego le siguen el cloro y el bromo y finalmente el yodo cuya reacción no es espontánea.

9.4 Compuestos de los halógenos

Los principales compuestos de los halógenos y algún ejemplo de los mismos se indican en el siguiente esquema:

- A) Haluros $\left\{ \begin{array}{l} \text{metálicos: NaCl} \\ \text{hidrógeno: HCl} \\ \text{no metales: PCl}_3 \end{array} \right.$
- B) Acidos binarios: HCl
- C) Acidos hálidos: $HClO_3$
- D) Oxidocompuestos $\left\{ \begin{array}{l} \text{halatos: NaClO}_3 \\ \text{óxidos: ClO}_2 \end{array} \right.$
- E) Interhalógenos: ICl
- F) Compuestos Orgánicos: Cl_3CH

Se describirán, a continuación, las principales características de cada uno de ellos.

9.4.1 Haluros

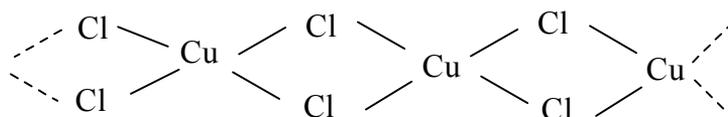
Prácticamente todos los elementos de la Tabla Periódica forman haluros y en muchos casos los elementos los forman en sus distintos estados de oxidación. Existen numerosas clasificaciones de los haluros, tal vez tantas clasificaciones como haluros conocidos hay. Además de los haluros simples existen otros de creciente complejidad hasta llegar a los haluros complejos que presentan una gran variedad de estructuras.

Los haluros simples presentan distintas características, según el grado de polaridad de los enlaces. En la tabla siguiente se muestran, para cada grupo, un ejemplo de haluro simple y si el enlace es preponderantemente iónico o covalente.

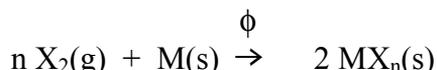
Grupo	ejemplo	tipo de enlace
I	NaCl	Iónico
II	MgCl ₂	Iónico
III	AlCl ₃	parcialmente covalente
IV	SiCl ₄	Covalente
V	PCl ₃	Covalente
VI	SCl ₂	Covalente

Se puede generalizar diciendo que a lo largo de un período los haluros se hacen más covalentes y lo mismo ocurre dentro del grupo a medida que aumenta el peso molecular del haluro. Muchos haluros metálicos muestran características tanto covalentes como iónicas. Si el metal presenta más de un estado de oxidación el más alto es covalente.

Los haluros de metales en estado de oxidación II tienden a cristalizar en capas. El CuCl₂ es una excepción cuya estructura es la que se muestra a continuación.



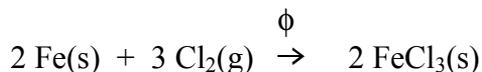
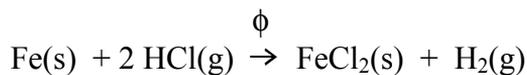
Los haluros se pueden preparar de varias maneras. En muchos casos es posible la reacción directa entre el halógeno y un metal para producir el haluro en el cual el metal está en su máximo estado de oxidación:



También es posible obtener el haluro por reacción entre un metal y el hidrácido correspondiente, en este caso, si el metal presenta más de un estado de oxidación, el haluro obtenido es aquel en el que el metal está en su menor estado de oxidación:



En el caso del hierro, las reacciones correspondientes son las siguientes:



Otra vía para obtener los haluros metálicos es por acción del hidrácido (XH) sobre el óxido, el carbonato o el hidróxido, por ejemplo:



La mayoría de los haluros metálicos son solubles en agua produciendo iones metálicos e iones halogenuro. Dos excepciones notables son el cloruro cuproso (CuCl) y el cloruro plumboso (PbCl₂) aunque también son insolubles los haluros de plata [AgX (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻)]. El fluoruro de plata (AgF) es soluble por tener un carácter iónico más marcado. Los haluros de los metales alcalino térreos (Grupo II) son solubles salvo el fluoruro de calcio (CaF₂) debido a que presenta

una elevada energía de la red que no es compensada por la hidratación de los iones.

Algunos haluros, en especial los de plata, se descomponen por acción de la luz (**reacciones fotoquímicas**). Por ejemplo el yoduro y el bromuro de plata sufren las reacciones de descomposición:



La primera de estas dos reacciones es la que se utilizó Luis Daguerre (1850) en la fotografía primitiva conocida como **daguerrotipo**. Sobre una placa de cobre se depositaba plata, luego se trataba la placa con vapores de yodo de manera que se obtenía el yoduro de plata sobre la misma placa de cobre (reacción I). Cuando la placa, colocada dentro de la cámara fotográfica, era expuesta a la luz, se producía la descomposición del yoduro de plata en los puntos donde incidía la luz de manera que se regeneraba el depósito de plata (reacción II). Para evitar que la imagen se perdiera cuando la placa era retirada de la cámara fotográfica, se la trataba *in situ* con vapores de mercurio de manera que éste formaba con la plata metálica una **amalgama** (reacción III).



vapor imagen fija

Si bien la fotografía ha cambiado totalmente desde la época del daguerrotipo las reacciones químicas I y II son las que se siguen usando; en lugar de un soporte de cobre se emplea celuloide y en algunos tipos de películas sensibles se emplea bromuro de plata en lugar de yoduro.

9.4.2 Haluros de hidrógeno

Los compuestos hidrogenados de los halógenos que se denominan haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr y HI) son todos gases incoloros en condiciones normales y al estado puro. Sus moléculas en estado gaseoso son covalentes aunque en razón de la gran diferencia de electronegatividad entre los átomos, los enlaces están fuertemente polarizados.

La fuerza del enlace entre el halógeno y el hidrógeno disminuye a medida que aumenta el número atómico del halógeno tal como se deduce de los valores de las entalpías de disociación que se muestran en la tabla siguiente.

Compuesto	P.F. [K]	P.E. [K]	Q _d [kJ.mol ⁻¹]	K _d
HF	193.2	293.2	562	5.6 10 ⁻⁴
HCl	158.2	188.2	431	1. 10 ⁷
HBr	184.2	206.2	366	1. 10 ⁹
HI	222.2	238.2	299	1. 10 ¹¹

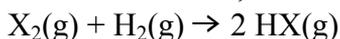
Mientras los haluros de hidrógeno se presentan en fase gaseosa como moléculas individuales, el fluoruro de hidrógeno se asocia a través de la formación de puentes de hidrógeno (tanto en fase gaseosa como en solución acuosa). En solución todos se disuelven formando iones haluro y protones. La formación de

enlaces por puente de hidrógeno explica las propiedades físicas anómalas que muestra el ácido fluorhídrico (ver tabla anterior). Los puntos de fusión y ebullición así como la entalpía de disociación presentan valores altos con respecto a los demás compuestos de la familia.

La fuerza del enlace X-H disminuye a medida que se desciende en el grupo por lo que se explica el carácter de ácido débil que tiene el ácido fluorhídrico (ver el valor de la constante de disociación en la tabla anterior).

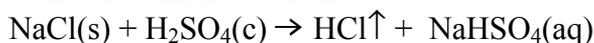
Los haluros de hidrógeno se pueden obtener por diversos caminos:

a) Reacción directa, en condiciones adecuadas, del halógeno con hidrógeno:



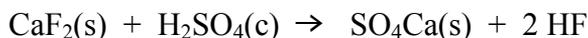
Este método es usado para la síntesis del HCL

b) Desplazamiento con ácidos menos volátiles:

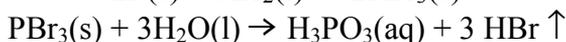
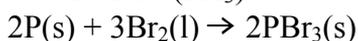


el H_2SO_4 no se puede usar con Br^- e I^- debido al poder oxidante del ácido (ver el capítulo del Grupo VI).

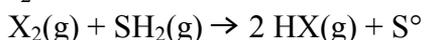
El fluoruro de hidrógeno se obtiene por desplazamiento con un ácido fuerte, en general sulfúrico, del mineral fluorita:



c) Hidrólisis de los trihaluros de fósforo (PX_3):

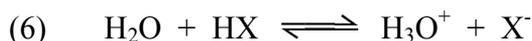


d) Reducción de X_2 con H_2S



La facilidad de oxidación aumenta hacia abajo en el grupo ($HCl < HBr < HI$).

Los haluros de hidrógeno poseen elevadas solubilidades en agua y el proceso de disolución va acompañado de una reacción de formación de iones haluros e hidronio.



Esta reacción es prácticamente completa para las disoluciones diluidas de HCl, HBr y HI, sustancias que en el seno del agua se comportan como ácidos fuertes.

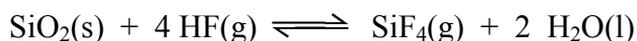
En marcado contraste con las soluciones acuosas de los otros haluros de hidrógeno, que son fuertemente ácidas, la del fluoruro de hidrógeno se comporta como un ácido débil. Para justificar este comportamiento como ácido débil (la constante de disociación, K , de una solución molar de fluoruro de hidrógeno es $7 \cdot 10^{-4}$ a $25^\circ C$) es necesario considerar varios términos energéticos individuales; al hacer esto, se advierte que la gran energía de enlace H-F es la razón principal a la que se atribuye la baja disociación en iones H_3O^+ y F^- . Además que se presenta gran parte de la molécula asociada al agua por puente de hidrógeno.

Otra propiedad del ácido fluorhídrico que lo distingue del resto de los hidrácidos es su reactividad frente a los silicatos. El ácido fluorhídrico no se puede conservar en recipientes de vidrio porque ataca la sílice (SiO_2) del vidrio. Es por este motivo que las soluciones de HF se guardan en recipientes de polietileno o de parafina.

Este comportamiento se puede explicar por que el silicio se une más fuertemente al flúor que al oxígeno, la disolución ocurre según la reacción:



pero en medio fuertemente ácido y a la vez deshidratante (por ejemplo ácido sulfúrico concentrado) la reacción que ocurre es la siguiente:



Esta reacción es utilizada en la identificación y determinación gravimétrica del SiO_2 , ya que el SiF_4 se elimina fácilmente como gas. Las reacciones anteriores también describen el proceso del grabado del vidrio.

9.4.3 Compuestos binarios con el Oxígeno

Aún cuando los halógenos no se combinan directamente con el oxígeno se pueden preparar indirectamente compuestos binarios con el oxígeno.

Los derivados del cloro, bromo y yodo pueden denominarse con propiedad óxidos, puesto que el oxígeno es más electronegativo que cualquiera de estos halógenos. Sin embargo, los compuestos de flúor deben llamarse más bien fluoruros que óxidos ya que el flúor es el elemento más electronegativo.

Para el flúor ha sido caracterizado un grupo de estos compuestos entre los cuales los más importantes son: el difluoruro de oxígeno (OF_2) y el difluoruro de dioxigenilo (O_2F_2). El difluoruro es un gas amarillo claro, tóxico, que hierve a 128.2 K; y es relativamente poco reactivo. El difluoruro se hidroliza con facilidad en medio alcalino liberando oxígeno.

El difluoruro de dioxigenilo es un sólido amarillo anaranjado que funde a 109.7 K y se descompone térmicamente en fase gaseosa produciendo flúor y oxígeno. Este compuesto es un agente fluorante muy eficiente.

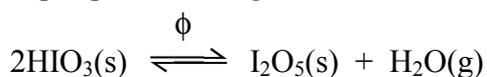
El cloro se combina con el oxígeno para formar cuatro los óxidos: (ClO_2) dióxido de cloro; (Cl_2O) monóxido de dicloro; (Cl_2O_6) hexóxido de dicloro; y (Cl_2O_7) heptóxido de dicloro.

Estos compuestos se caracterizan por su gran inestabilidad, siendo todos ellos explosivos. Dos de los óxidos, Cl_2O y Cl_2O_7 , son los anhídridos de los ácidos hipocloroso y perclórico.

El dióxido de cloro, ClO_2 , se utiliza en la industria como consecuencia de sus excelentes propiedades como agente de blanqueo, en particular para compuestos celulósicos; también encuentra uso por su excelente acción germicida, en la purificación del agua, y en la obtención de cloritos.

Los óxidos del bromo conocidos son tres cuyas fórmulas son: Br_2O , BrO_2 y Br_3O_8 . Estas sustancias son difíciles de preparar y muy inestables.

Se han preparado cierto número de compuestos binarios de oxígeno y yodo, pero el único que ha sido bien caracterizado es el pentóxido de yodo, I_2O_5 . Este óxido se obtiene por calentamiento del ácido yódico que se descompone a aproximadamente 513 K por pérdida de agua:



El óxido es estable hasta la temperatura de fusión a la que se descompone con formación de yodo y oxígeno.

9.4.4 Oxiácidos y sales derivadas de los halógenos

No se conocen oxiácidos del flúor y sí de los demás elementos del Grupo, la característica más importante de estos oxiácidos es su gran poder oxidante en medio ácido.

Reacción	E° [V]		
	Cl	Br	I
$H^+ + HOX + e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2 + H_2O$	1.63	1.604	1.44
$3H^+ + HXO_2 + 3e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2 + 2H_2O$	1.66	--	--
$6H^+ + XO_3^- + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2 + 3H_2O$	1.49	1.478	1.20
$8H^+ + XO_4^- + 7e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2 + 4H_2O$	1.28	--	1.31
$X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-$	1.36	1.065	0.535
$XO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow X^- + 2HO^-$	0.89	0.76	0.48
$XO_2^- + 2H_2O + 4e^- \rightarrow X^- + 4HO^-$	0.78	--	--
$XO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow X^- + 6HO^-$	0.62	0.584	0.26
$XO_4^- + 4H_2O + 8e^- \rightarrow X^- + 8HO^-$	0.56	--	0.36

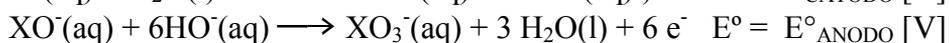
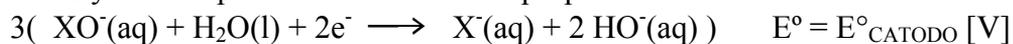
Analizando los potenciales normales de reducción, para las reacciones de los oxoaniones en medio ácido y alcalino (ver tabla anterior) es posible deducir el comportamiento de los mismos. Así por ejemplo:

- ❖ Se observa que la tendencia hacia la reducción del oxoanión a halógeno libre, en medio ácido, decrece ligeramente con el aumento del estado de oxidación en el cloro y en el bromo. La misma situación se presenta con respecto a la reducción de los oxoaniones a iones haluro en medio básico.

- ❖ Los oxoaniones son agentes oxidantes mucho más fuertes en medio ácido que en disoluciones básicas.

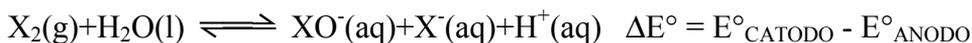
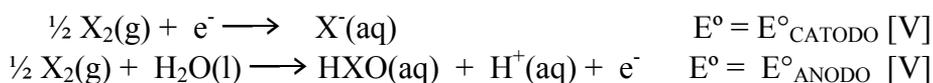
- ❖ Los ácidos hipohalogenosos son relativamente inestables, como se puede deducir de sus potenciales favorables a la desproporción redox.

- ❖ Los hipohalitos son más inestables aún, pasando fácilmente a mezclas de halatos y haluros por una reacción de desproporción redox.



$3XO^-(aq) + X^-(aq) \rightleftharpoons 3X^-(aq) + XO_3^-(aq) \quad \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{CATODO}} - E^\circ_{\text{ANODO}}$
 ΔE° toma, para el cloro, bromo e yodo, los siguientes valores 0.40 V; 0.27 V y 0.33 V respectivamente.

- ❖ Los halógenos serán estables en solución ácida según se puede deducir de los potenciales de los siguientes pares:



Los correspondientes valores de ΔE° son: -0.27; -0.54 y -0.91 para el cloro, bromo e yodo respectivamente.

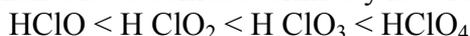
❖ En cambio, el proceso inverso, reducción de los hipohalitos a halógeno libre por acción de los iones haluros en medio ácido, es favorable y la inestabilidad del hipohalito aumenta con el número atómico del halógeno.

❖ Los halógenos serán inestables en solución básica tal como lo demuestran los valores de la constante de equilibrio para la reacción:

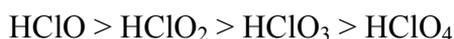


que toman los valores: $7.43 \cdot 10^{15}$ para el cloro; $2.09 \cdot 10^{10}$ para el bromo y 88.27 para el yodo. Sin embargo este equilibrio se complica por la facilidad que muestran los iones haluro a reaccionar con los hipohalitos tal como se indicó más arriba.

Es posible establecer además algún otro tipo de generalización que atañe especialmente a los oxoácidos del cloro. En efecto, a medida que el estado de oxidación del cloro aumenta la estabilidad térmica y la acidez aumentan:



Por otro lado, el poder oxidante de estos derivados del cloro sigue un orden inverso:



9.4.4.1 Ácidos hipohalogenados e hipohalitos

Como consecuencia de su escasa estabilidad térmica los ácidos hipohalogenados se pueden encontrar en disolución acuosa pero no en estado libre. Las disoluciones de estos ácidos se obtienen por hidrólisis de los halógenos. Para lograr un aumento en el rendimiento de la reacción se recurre a la eliminación del hidrácido (recuerde la Ley de Le Chatelier para los equilibrios) por reacción con el óxido de mercurio (HgO) que da origen a la formación de un haluro insoluble o poco ionizado con el hidrácido. La reacción total es la siguiente:



Las sales, hipohalitos, se forman por la interacción de los halógenos libres y las disoluciones de álcalis diluidos y en frío, puesto que con álcali concentrado o por acción del calor la reacción en medio alcalino termina produciendo el haluro y el halato (ver el desarrollo completo de las ecuaciones correspondientes en el punto 9.4.4).

9.4.4.2 Acido cloroso y cloritos

El ácido cloroso es una sustancia muy inestable, de carácter fuertemente oxidante y se comporta como un ácido de fuerza moderada (su constante de disociación $\approx 10^{-2}$). El ácido cloroso tampoco pueden aislarse en estado puro. Los cloritos se obtienen por reacción entre el dióxido de cloro (ClO_2) y soluciones de la base correspondiente:



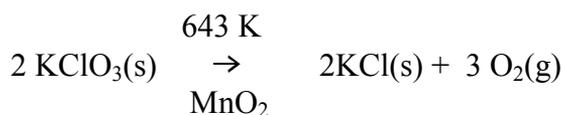
Las soluciones alcalinas de los cloritos son bastante estables y el ácido cloroso se comporta como un ácido débil que se descompone con facilidad a través de una reacción que no está totalmente comprobada.

9.4.4.3 Acidos hálidos y halatos

El único ácido hálido conocido al estado libre es el ácido yódico. Este es un sólido estable de color blanco que se obtiene por oxidación del yodo con ácido nítrico o peróxido de hidrógeno y muchos otros agentes oxidantes fuertes.

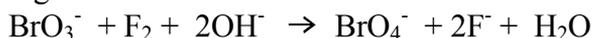
Los ácidos clórico y bromico se obtienen por desplazamiento con un ácido fuerte (por ejemplo el ácido sulfúrico) en solución tratando las sales de bario correspondientes. Todos los ácidos hálidos se comportan como ácidos fuertes y son buenos agentes oxidantes.

Como regla general se puede decir que las sales de estos ácidos son más estables que los ácidos mismos. Entre las sales la más peligrosa es el clorato de sodio (NaClO_3) que explota si se lo calienta o se lo pone en contacto con material combustible:



9.4.4.4 Acidos perhálidos y perhalatos

Los ácidos perhálidos y sus sales contienen a los halógenos en su estado máximo de oxidación (VII). El último en encontrarse fue el perbromico, hecho que se logró recién en la década del setenta mediante el uso de fluor según :



La dificultad en su obtención, radica en que se trata de un oxidante muy enérgico. Existe un gran número de sorprendentes diferencias entre los percloratos y los peryodatos que puede atribuirse fundamentalmente a la gran diferencia de tamaño entre el cloro y el yodo. Esta diferencia de tamaño permite al yodo lograr una coordinación seis con átomos de oxígeno, mientras que el cloro queda limitado a un máximo de cuatro.

Solamente se conoce un ácido perclórico (HClO_4) mientras que son por lo menos tres los ácidos peryódicos que han sido caracterizados (HIO_4 , H_2IO_9 y H_5IO_6)

siendo el último la forma más frecuente. El ácido paraperyódico (H_5IO_6) se comporta como un ácido débil ($K \approx 5.1 \cdot 10^{-4}$).

Los percloratos se preparan por vía electroquímica (oxidación de cloratos). También es posible obtener, por ejemplo, el perclorato de potasio por descomposición térmica en condiciones controladas del clorato de potasio:



Se conocen los percloratos de prácticamente todos los metales siendo todos ellos solubles salvo los de cationes de gran tamaño y carga pequeña (Cs, Rb y K). Los percloratos sólidos contienen el anión ClO_4^- que resultan ser isomorfos, cristalizan en el mismo sistema que los permanganatos, sulfatos y otras sales que contienen aniones tetraédricos.

El ácido perclórico se puede obtener a partir de sus soluciones acuosas por destilación a presión reducida. El ácido concentrado comercial contiene un 72% del ácido en peso. El ácido perclórico es el más fuerte que se conoce y es un agente oxidante poderoso (ver la tabla de potenciales normales en el apéndice al final del libro). A pesar de esto, a temperatura ambiente tanto el ácido como sus sales, son poco reactivos mientras que a temperaturas elevadas su reactividad aumenta llegando a ser peligrosos; por ejemplo el ácido perclórico reacciona explosivamente cuando se lo pone en contacto con materia orgánica.

En la tabla siguiente se resumen los oxiácidos de los halógenos con su respectiva nomenclatura.

EO	Acido	Nombre del ácido	Halógeno
+ 1	HXO	Acido hipohalogenado	$X = \text{Cl, Br, I}$
+ 3	HXO_2	Acido halogenoso	$X = \text{Cl}$
+ 5	HXO_3	Acido hállico	$X = \text{Cl, Br, I}$
	HXO_4	Acido perhállico	$X = \text{Cl, Br, I}$
+ 7	$\text{H}_4\text{X}_2\text{O}_9$	Acido mesodiperyódico	$X = \text{I}$
	H_5XO_6	Acido paraperyódico	$X = \text{I}$

En la tabla siguiente se resumen las tendencias generales observadas en algunas propiedades de los oxoácidos y sus sales.

	ACIDOS	SALES
	HXO	XOM
Aumenta la estabilidad térmica	↓	↓
	HXO_2	XO_2M
Decrece el poder oxidante	↓	↓
	HXO_3	XO_3M
Aumenta la fuerza del ácido	↓	↓
	HXO_4	XO_4M

9.4.5 Compuestos interhalogenados

Los halógenos forman varios compuestos que resultan de combinaciones binarias y ternarias de los halógenos entre ellos mismos. Salvo los cloruros de bromo (BrCl) y de yodo (ICl y ICl_3) y el bromuro de yodo (IBr) todos los demás son

fluoruros de halógeno (por ejemplo: ClF, BrF₃, IF₅ y IF₇). Los compuestos ternarios sólo existen bajo la forma de iones polihaluro de los cuales solamente algunos son estables en solución como, por ejemplo, el ión I₃⁻. Las sales de estos polihaluros con cationes de gran tamaño son estables y se las puede cristalizar con relativa facilidad por tratamiento del haluro con un exceso del halógeno.

Los compuestos interhalogenados responden a la fórmula general XX'_n donde n es un número impar y X' es el halógeno más liviano cuando n>1. Las propiedades físicas de estos compuestos son intermedias entre las de los halógenos que los forman. Desde el punto de vista químico se puede decir que los compuestos interhalogenados son muy reactivos, con un elevado poder oxidante y con la mayoría de los elementos reaccionan produciendo una mezcla de los haluros correspondientes.

Todos los compuestos interhalogenados se hidrolizan, algunos lo hacen violentamente como el BrF₃, según la reacción general:



Los fluoruros de los halógenos se pueden preparar por reacción directa del flúor con el halógeno correspondiente. La importancia de estos compuestos desde el punto de vista químico radica en su capacidad de actuar como agentes fluorantes. También se investiga su utilidad como solventes. Se sabe que en estado líquido presentan un grado variable de asociación que ocurre a través de la formación de puentes de flúor. Estudios de conductividad eléctrica demuestran que estos compuestos en estado de líquidos puros muestran cierto grado de autoiónización la que puede representarse por:

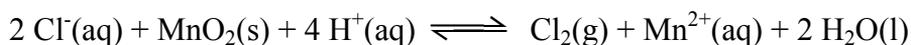
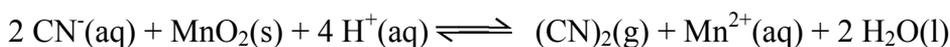


9.4.6 Pseudohalógenos o halogenoides

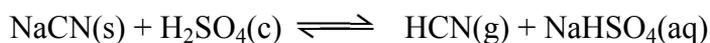
Hay varios aniones inorgánicos que manifiestan en sus propiedades estrecha semejanza con los iones haluros. Entre los más importantes se pueden mencionar al cianuro (CN⁻); el cianato (CNO⁻); el tiocianato (CNS⁻) y el ión azida (N₃⁻). El más parecido a un haluro es el ión cianuro siendo sus propiedades intermedias entre las del Cl⁻ y el Br⁻.

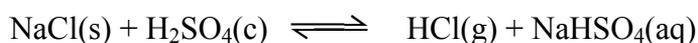
La diferencia más notable radica en el hecho que los hidruros de los pseudohalógenos son ácidos débiles, así para el HCN K = 5.10⁻¹⁰ mientras que para el HCl K >>> 1.

Se pueden comparar algunas reacciones de los pseudohalógenos con las de los halógenos. Por ejemplo, la obtención:



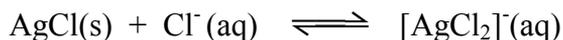
La obtención de los pseudohaluros de hidrógeno se realiza por desplazamiento con un ácido fuerte:



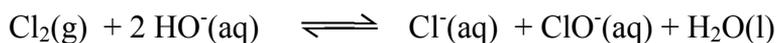
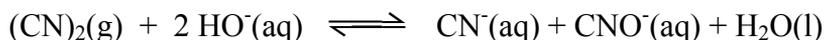


Las solubilidades de algunas sales, por ejemplo las de plata, son muy similares. El cianuro de plata es tan insoluble como el cloruro de plata.

También muestran tendencia a actuar como ligandos en la formación de complejos, por ejemplo:



Sus reacciones con álcalis son semejantes a las de los halógenos:



El cianuro de hidrógeno (ácido cianhídrico o ácido prúsico) y los cianuros en general son sustancias extremadamente venenosas. Para intoxicación con cianuro se emplea como antídoto el tiosulfato de sodio, pues transforma el cianuro en tiocianato (reacción que se produce "in vivo"). El cianuro de hidrógeno es empleado como rodenticida, para ello se lo genera tratando esferas de NaCN con ácido sulfúrico diluido; siendo muy eficaz pues el gas se esparce muy fácilmente por todas partes. Obviamente, este uso no es del todo recomendable por la elevada toxicidad del mismo lo que lo hace de muy difícil manejo.

9.5 Ocurrencia de los halógenos

Tal como se dijo anteriormente los halógenos no se encuentran en la naturaleza al estado libre debido a su elevada reactividad. Se los encuentra fundamentalmente como sales en la corteza terrestre y en el agua de mar.

Se encuentra flúor en: fuentes termales y minerales; huesos; dientes; sangre; todos los vegetales. El mineral más importante que lo contiene es la fluorita (CaF_2).

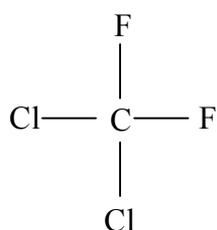
El mineral más abundante que contiene cloro es la sal de roca (NaCl) y al bromo se lo encuentra en el agua de mar. El yodo se presenta como impureza de los nitratos de sodio y potasio en particular en el nitro de Chile (NaNO_3). El astato como se dijo al comienzo es radioactivo y se estima que en todo el planeta hay aproximadamente 30 g.

9.6 Usos de los halógenos y sus compuestos

El flúor se emplea en la fabricación de una serie de productos que presentan una variada gama de aplicaciones. En primer lugar se lo puede mencionar como aditivo en las pastas de dientes para suministrar la dosis adecuada de flúor cuando éste no está presente en el agua potable. El flúor es utilizado para producir el hexafluoruro de uranio (UF_6) compuesto que es empleado en el proceso de separación isotópica, difusión gaseosa, para el enriquecimiento del uranio.

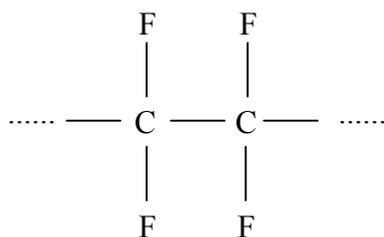
El flúor es capaz de formar enlaces F-C con una fuerza comparable a la del enlace C-H. Los compuestos que contienen flúor y carbono se denominan fluorocarburos o freones siendo análogos a los hidrocarburos. Es posible considerar a estos compuestos como derivados de los hidrocarburos mediante la sustitución de los átomos de hidrógeno por átomos de flúor.

Los compuestos de este tipo son en general gaseosos o líquidos volátiles dependiendo de su peso molecular. Los freones son compuestos muy estables y debido a su inercia química se popularizó su uso como refrigerantes y gas impulsor en los aerosoles. Lamentablemente estos gases sufren reacciones de descomposición fotoquímicas en la alta atmósfera a donde llegan por difusión. Las reacciones de descomposición producen especies muy reactivas que interfieren en el ciclo del ozono produciendo una disminución de la concentración del mismo con los efectos ya mencionados (ver capítulo 8). Actualmente su uso está prohibido habiendo sido reemplazados en los aerosoles domésticos y existe un firme compromiso internacional para su total eliminación en muy corto plazo. Es interesante señalar que el nombre Freón es la denominación comercial registrada por Du Pont y que es la misma empresa la que desarrolló el producto que reemplaza al Freón en los aerosoles.



Freon 12

También tienen importancia los fluorocarburos poliméricos genéricamente conocidos como politetrafluoroetileno (PTFE). Estos compuestos son más conocidos por sus nombres comerciales: Teflon y Hostaflon. El Teflon se obtiene por polimerización del perfluoroetileno.



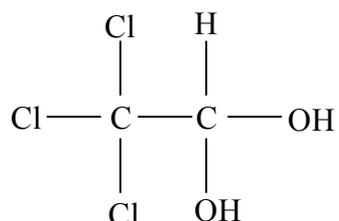
Teflon

Las principales propiedades de estos polímeros son su inercia química, bajos coeficientes de dilatación térmicos y la facilidad de producirlos bajo las formas más variadas, desde cintas hasta piezas masivas del polímero. Resisten el calentamiento hasta temperaturas próximas a los 613 K y poseen, dentro de los sólidos, el coeficiente de rozamiento más bajo que se conoce.

Entre los muchos usos del cloro se pueden mencionar su uso para la obtención de cloruros inorgánicos y ácido clorhídrico. Los hipocloritos, cloratos son

componentes de explosivos, fósforos y se emplean en la obtención de oxígeno en determinadas aplicaciones, como por ejemplo, en los dispositivos de provisión de oxígeno de emergencia en aeronaves. El uso más difundido del cloro es en el proceso de potabilización del agua. También se lo emplea, como se vio anteriormente, en la obtención de bromo.

En medicina se emplean derivados del cloro como el hidrato de cloral conocido como droga del sueño:



y el hexaclorofenol que es el componente principal de los enjuagues bucales.

Los cloritos se emplean como explosivos y agentes decolorantes. Como agentes de blanqueo se los utiliza en la industria de productos celulósicos siendo los más eficientes los cloritos de los metales alcalinos. Los hipocloritos también se utilizan industrialmente como agentes de blanqueo.

El bromo se emplea en la formulación de aditivos del petróleo, en fotografía, en productos retardadores de llama, en compuestos de aplicación en medicina y en la agricultura.

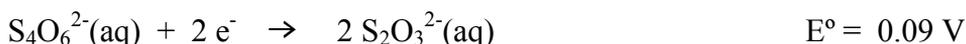
El yodo encuentra aplicaciones en la síntesis de colorantes, en el proceso de la fotografía color, en medicina como bactericida (HCl_3 y tintura de yodo). También se lo emplea en la construcción de lámparas de alumbrado para las más variadas aplicaciones.

El yodo también encuentra aplicación en la química analítica. En efecto, la semirreacción



tiene muchas aplicaciones en la química de las soluciones acuosas. El empleo del yodo como oxidante y del yoduro como reductor es el fundamento de la técnica cuantitativa de análisis volumétrico conocida con el nombre de yodometría.

La hemirreacción anterior tiene un potencial intermedio que nos dice que ni el yoduro es un reductor poderoso ni el yodo un oxidante fuerte. De manera tal que sólo oxidantes moderadamente fuertes serán capaces de oxidar al yoduro cuantitativamente a yodo tales como el cloro, bromo, permanganato o dicromato. Por otro lado, hay muchos reductores capaces de reducir cuantitativamente el yodo a yoduro aunque prácticamente el más utilizado es el tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) que actúan de acuerdo al siguiente par:



La utilidad de la reacción I_2/I^- deriva del hecho de que todas las sustancias mencionadas reaccionan rápidamente y sin producirse reacciones secundarias. El yodo presenta una ventaja adicional que consiste en poseer un indicador específico de gran sensibilidad. El almidón reacciona con el yodo produciendo un

complejo de color azul - negro cuya coloración es tan intensa que permite identificar al yodo hasta en concentraciones del orden de 10^{-5} M.

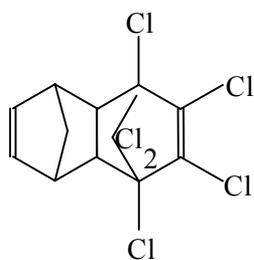
9.7 Usos del cloro en pesticidas y herbicidas

A lo largo de su evolución el Hombre ha tratado de luchar contra los factores adversos del medio en el que vive. Uno de los problemas más grandes que encontró en su camino fue el de mejorar la producción de alimentos para lo cual debe luchar contra insectos, animales y vegetales que disminuyen el rendimiento de las cosechas o deterioran los granos almacenados. Por este motivo fue que se desarrollaron compuestos denominados pesticidas y herbicidas cuyo objetivo es lograr una erradicación de las plagas; una disminución en las pérdidas y finalmente, una mejora en el nivel de producción.

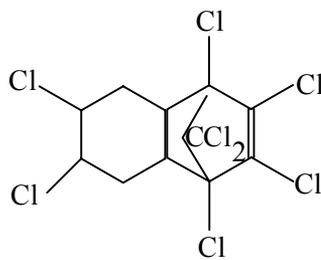
Sin embargo, con el tiempo se descubrieron algunos peligros que antes habían sido ignorados. Estos peligros se relacionan con: accidentes durante su manufacturación; contaminación por residuos; polución del ambiente; acumulación en animales; perturbación del equilibrio ecológico y finalmente, envenenamiento por ignorancia.

Entre los compuestos más utilizados se pueden mencionar: Aldrin (combate mosquitos y la peste del algodón); DDT (su uso está actualmente prohibido en la mayoría de los países del mundo); Warfarin (se emplea como rodenticida); Paraquat (es un herbicida) y PCP, fenol policlorado, (se emplea como fungicida).

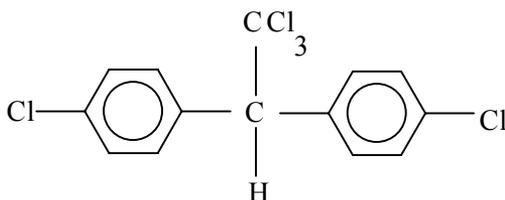
Las fórmulas moleculares de estos y algunos otros compuestos se muestran a continuación a modo de ejemplos.



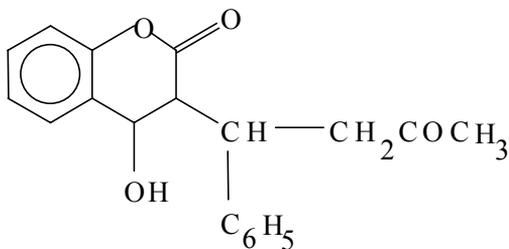
Aldrin



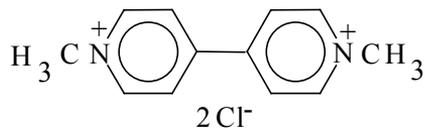
Clordane



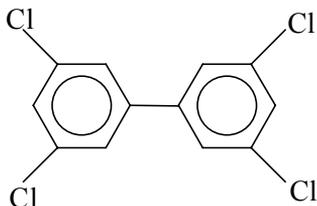
DDT



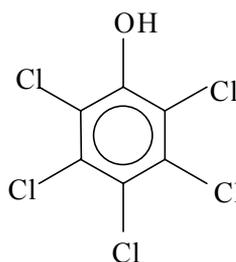
Warfirin



Paraquat

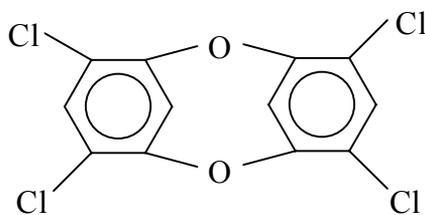


PCB



Fenol Policlorado

Muy vinculados con la producción de pesticidas y herbicidas están los accidentes que han provocado verdaderos desastres medidos por las pérdidas en vidas humanas y el daño al ambiente. Un problema serio radica en que los precursores de estos compuestos, que de por sí son muy tóxicos, son mucho más peligrosos tal como lo es la dioxina.



2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina

Este compuesto es insoluble en agua y bastante resistente a la degradación por lo que permanece en el suelo por más de un siglo. Son famosos los accidentes con dioxina ocurridos en Seveso (Italia, 1976) cuando se contaminaron unas 4000 hectáreas, murieron muchas personas por envenenamiento directo, en especial niños, y peor aún, provocó cientos de nacimientos de niños con defectos. Un accidente similar ocurrió en Boopal (India) donde el número de víctimas fue aún mayor. Con anterioridad se habían producido accidentes en los Estados Unidos aunque sin provocar pérdidas humanas, la víctima principal fue el ambiente, como por ejemplo en Love Canal en 1978 donde se produjo una gran contaminación con dioxina. Otros accidentes ocurrieron con productos tales como el agente naranja (mencionado al comienzo del capítulo). En efecto, en la región de Times Beach (USA, 1970) una empresa que pavimentaba caminos utilizaba residuos aceitosos de una planta que producía el agente naranja como compuesto para favorecer la adhesión de la capa asfáltica al suelo. El resultado fue que quedaron contaminadas grandes extensiones de terreno a lo largo de todo el camino y aún hoy, las tierras afectadas no pueden emplearse en la agricultura.

El uso de pesticidas y herbicidas presenta un problema de difícil solución y plantea contradicciones que no se pueden resolver. En efecto, cómo no utilizar este tipo de compuestos en países como la India donde el 40% de los alimentos producidos son destruidos por las ratas y el número de personas que mueren de hambre es muy grande. La FAO estima que aproximadamente 35 Mt (1 Mt = 10⁶ toneladas) de alimentos son destruidos anualmente por la acción de ratas, insectos y hongos.

Las sustancias mencionadas antes han sido aplicadas a la lucha contra los mosquitos, mosca tsé-tsé, langostas y algunas como herbicidas selectivos. Sin embargo, a pesar de las ventajas alcanzadas, la destrucción sistemática de algunos insectos ha producido desequilibrios en el sistema ecológico por alteraciones en la cadena alimentaria. En pocas palabras, en muchos casos alguna peste ha sido reemplazada por otra. En otros casos, la eliminación de una peste provocó un desastre ecológico y humano imprevisto. Tal es el caso de Tailandia donde se aplicó en forma masiva el Paraquat como herbicida en plantaciones de caucho y arroz. Este compuesto, al cabo de un tiempo, fue encontrado en concentraciones elevadas en los ríos donde causaron la muerte de peces los que constituían la principal fuente de proteínas en la alimentación de muchas poblaciones riverenas.

Otros peligros asociados a estas sustancias se vinculan con el mal manejo o uso de los mismos. En general las naciones subdesarrolladas son las que más sufren por esta causa. Hace algunos años estas naciones denunciaron la mitad de los 250000 casos de accidentes mientras que en el mismo período de tiempo consumieron solamente el 15% de los herbicidas y pesticidas. Actualmente la mayoría de los países industrializados han prohibido el uso de este tipo de sustancias y la tendencia es a su reemplazo por agentes denominados biocidas.

MURAL DE LA CIENCIA

La utopía cientificista hace lo que puede hacer, por principio, una descripción inadecuada de una sociedad posible.

EL RADÓN COMO CANCERÍGENO

Los efectos del radón sobre la salud ya se habían estudiado antes de 1980. De hecho, parece ser que la “enfermedad de los mineros”, que se contraía en minas subterráneas, a comienzos del siglo XVI, en Europa central, era realmente un cáncer producido por radón.

Parece ser que los productos radiactivos, es decir, los *hijos* del radón, son los que producen el cáncer. El radón 222 es un emisor alfa con una vida media de 3,82 días. Su degradación, produce polonio 218 que, a su vez, es un emisor alfa con una vida media de 3,11 minutos.

Dado que el radón gas se inspira y espira continuamente, no permanece en contacto con los tejidos del tracto respiratorio el tiempo suficiente para causar daño. Sin embargo, el polonio 218 y otros *hijos* radiactivos no son gases y se adhieren a las superficies de los pulmones y del tracto respiratorio. Aquí originan mutaciones sobre el ADN y actúan como cancerígenos. Los estudios han revelado que los fumadores tienen un riesgo, frente al radón, mucho mayor que los no fumadores, probablemente porque los productos de degradación del radón se adhieren a las partículas de humo y se depositan en los pulmones y tracto respiratorio superior.

En 1984, un ingeniero que trabajaba en la central de energía nuclear de Limerick, al este de Pensilvania, tuvo la inquietante experiencia de ver cómo se disparaban las señales de alarma de los contadores de radiación al entrar en la planta. Más alarmante aún fue el hecho de que estas alarmas sonaron, no después de haber estado trabajando todo el día, sino justo cuando llegaba a trabajar desde su casa. Casualmente, se descubrió que en el subsuelo de la casa donde vivía había unas concentraciones de radón muy elevadas. Se hizo un estudio sobre otras casas de la zona y se observaron niveles similares. Al principio se pensó que el problema podía confinarse a determinadas zonas geográficas, tipos de suelo o construcción de las viviendas, pero éste no era el caso.

La mayor parte del radón presente en las casas es radón 222, producto de la desintegración del radio 226, que existe de forma natural. El Ra 226, a su vez, procede de la desintegración natural de las series del uranio 238 hasta el plomo 206. Por tanto, el Rn 222 se encuentra en las rocas, en el suelo y aguas subterráneas y parece entrar en las casas desde el suelo, eventualmente, a través de pequeñas fisuras en la base de los pisos y de las paredes.

El radón se considera, en la actualidad, un problema de salud medioambiental.

Deben utilizarse unos kits para detectar el radón, con técnicas de muestreo específicas en cada caso, ya que las concentraciones de este gas dependen de muchos factores por ejemplo: ventilación de la vivienda que, a su vez depende de la meteorología y de factores estacionales; nivel del suelo; cantidad de mezcla en el suelo y temperaturas en el exterior e interior de la vivienda. Los métodos para

lograr reducir las concentraciones de radón incluyen el sellado de grietas y poros en los sótanos y/o el aumento de ventilación de la vivienda.

10. ELEMENTOS DEL GRUPO 18 (VIII): LOS GASES NOBLES

																		VIII
																	He	
																	Ne	
																	Ar	
																	Kr	
																	Xe	
																	Rd	

Todos los gases nobles fueron descubiertos en la última década del siglo XIX. Lord Rayleigh y William Ramsay aislaron en 1894 un nuevo constituyente del aire al que denominaron argón. El helio se observó, por primera vez, en el espectro solar pero fue en 1895 cuando Ramsay lo aisló a partir de un mineral de uranio. En 1898 Ramsay y Travers obtuvieron el kriptón, neón y xenón por fraccionamiento del aire líquido. En 1900, Dorn descubrió el radón como producto de la degradación radiactiva del radio, pero fue Ramsay el que en 1908, aisló y determinó la densidad de este gas altamente radiactivo.

Los gases nobles también conocidos como inertes o raros constituyen un grupo de elementos cuyos átomos tienen una estructura electrónica denominada de capa cerrada:



excepto el elemento cabeza de grupo, el helio (He), que solamente posee dos electrones en el nivel 1s. Esta configuración electrónica confiere una estabilidad inusual a estos elementos y fue el hecho que dió origen a la regla del octeto, la que bien se sabe no se cumple más que para los elementos cabeza de grupo y aún entre ellos hay excepciones.

La estabilidad de la configuración electrónica se pone de manifiesto no sólo en su inercia química, sino también, en las propiedades de los gases nobles. Los potenciales de ionización resultan muy elevados y las afinidades electrónicas bajas, en especial para los primeros elementos del Grupo. Todos los elementos son gases monoatómicos incoloros e inodoros a la temperatura ambiente. Las propiedades físicas de estos elementos varían regularmente con el número atómico. Los puntos de ebullición y de fusión son muy bajos; y esto es consecuencia de la poca interacción que existe entre los átomos de estos elementos a través de interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals y de London). Estas propiedades se pueden observar analizando la siguiente tabla.

Constantes físicas de los gases nobles

Elemento	P. F. °K	P. E. °K	ΔE (iónizac.) kJ / mol	ΔE (afinidad) kJ / mol
He	--	4	2.372	21
Ne	24	27	2.080	29
Ar	84	87	1.521	35
Kr	116	120	1.351	39
Xe	161	166	1.170	40
Rn	202	208	1.037	-

El helio presenta algunas propiedades especiales debido a la existencia de distintos isótopos (efectos isotópicos). En efecto, en estado líquido el ^3He parece un líquido normal pero el ^4He presenta un comportamiento único. Cuando se enfría el líquido a temperaturas de aproximadamente 4 K se comporta como un líquido normal (He I), pero si se lo enfría más, aparece una forma diferente denominada He II. Este líquido tiene algunas propiedades extrañas, entre ellas la más notable es el poder fluir hacia arriba en un recipiente. Su viscosidad es tan baja que escapa a los métodos de medida. Es por este motivo que algunos investigadores consideran al He II como un nuevo estado de agregación de la materia. Si el He II se coloca en un vaso previamente enfriado ascenderá por las paredes internas y se escapará, descendiendo por las paredes exteriores del vaso.

Son, juntamente con el nitrógeno, elementos típicamente atmosféricos. Se forman en la litosfera por procesos radiactivos, y permanecen ocluidos en minerales de los elementos radiactivos originarios, pero en su mayor parte han pasado a la atmósfera.

Los gases nobles se encuentran en la atmósfera en proporciones muy pequeñas, como se muestra en la siguiente tabla:

Elemento	Abundancia atmosférica (% en volumen)
Helio	5×10^{-4}
Neón	$1,2 \times 10^{-3}$
Argón	0,94
Kriptón	$1,1 \times 10^{-4}$
Xenón	9×10^{-6}
Radón	Traza

El helio además se encuentra en yacimientos de hidrocarburos gaseosos y también ocluido en algunos minerales. El origen del helio "subterráneo" es sin duda la descomposición radioactiva de otros elementos que en algún punto de la cadena lo producen. El helio, aún siendo escaso en la Tierra, es el segundo elemento más abundante del Universo. En el big bang se piensa que la energía se condensó en materia, y se cree que un tercio de esa materia estaba formada por helio. El helio también se produce en el ciclo protón-protón de las estrellas.

La alta proporción de argón, comparada con la de los restantes gases inertes, se debe a su producción, por desintegración radiactiva del ^{40}K . La mayor parte ha

pasado a la atmósfera; y en relativamente pequeña proporción queda ocluido en los minerales de potasio originarios.

El radón se obtiene exclusivamente por captura del gas producido en la descomposición radioactiva de algunos elementos como el radio. Los demás miembros del Grupo se obtienen por destilación fraccionada del aire líquido (procedimiento ya descrito en los casos del nitrógeno y del oxígeno). El He también se obtiene de los minerales en los que se encuentra ocluido; para ello, se pulverizan y somete a calentamiento al vacío.

La tendencia de estos elementos a reaccionar con otros es muy baja; hasta el momento se han logrado obtener compuestos de kriptón (Kr), xenón (Xe) y radón (Rn). La "facilidad" para obtener compuestos de estos elementos aumenta con el número atómico pues el potencial de ionización disminuye en el mismo sentido. Aparentemente, el umbral de reactividad química se alcanza en el kriptón lo que está de acuerdo con el hecho que no ha sido posible preparar compuestos de los elementos superiores. Los compuestos de gases inertes conocidos son con elementos muy electronegativos: flúor y oxígeno.

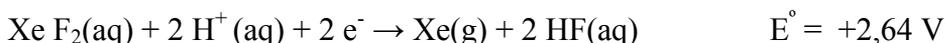
El kriptón tiene energía de ionización mucho mayor que el xenón y su capacidad de formar compuestos es mucho más limitada. Del kriptón solamente se conoce el difluoruro (KrF_2), éste puede obtenerse sometiendo los elementos a una descarga eléctrica a -196°C , es un sólido cristalino que sublima con facilidad y se comporta como un agente fluorante activo y térmicamente inestable (descompone espontáneamente a temperatura ambiente).

El radón tiene una energía de ionización menor que el xenón, por lo que se podría esperar que formase compuestos con mayor facilidad. El radón reacciona espontáneamente, a temperatura ambiente, con flúor o trifluoruro de cloro, formando el difluoruro de radón. Este compuesto no ha sido bien caracterizado dadas las dificultades para trabajar con el radón radiactivo.

En cuanto al comportamiento químico de estos elementos se puede decir que básicamente se limita a la química del xenón. Hay evidencias que los comportamientos del kriptón y del radón son similares. El primer compuesto de xenón fue obtenido en 1962 por Bartlett quién observó que el oxígeno reaccionaba con un gas rojo, el hexafluoruro de platino (PtF_6) y como el oxígeno tiene un potencial de ionización semejante al del xenón pensó que éste también debería dar la misma reacción. De hecho, logró aislar un producto sólido cristalino de color rojo (amarillo anaranjado) al que se le asignó la fórmula XePtF_6 por reacción directa entre xenón y el hexafluoruro de platino. Posteriormente se comprobó que la estructura del hexafluoroplatinato (V) es mucho más compleja y que en realidad se trata de compuestos del tipo $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ con x valiendo uno o dos. Estudios posteriores demostraron que los hexafluoroplatinatos inestables reaccionan con xenón a temperatura ambiente mientras que aquellos considerados estables lo hacen en condiciones más severas.

a) Fluoruros de xenón. El xenón reacciona directamente con un solo elemento, el flúor, para producir una serie de fluoruros: $\text{XeF}_2(\text{s})$; $\text{XeF}_4(\text{s})$; $\text{XeF}_6(\text{s})$. Los métodos de preparación se basan en seleccionar cuidadosamente las condiciones de temperatura, presión y proporción de los gases reaccionantes para obtener uno u otro compuesto.

Es necesario mencionar la conducta redox del difluoruro de xenón. El potencial estándar de reducción del par XeF_2/Xe es de $+2,64\text{ V}$, como se indica en la siguiente reacción:

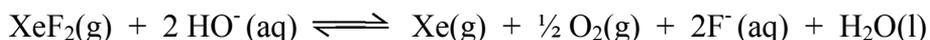


Esto hace que el XeF_2 sea un agente fuertemente oxidante que se puede utilizar, incluso, para oxidar el bromato a perbromato, el cromo (III) a cromato, o de cloruro a cloro.

El tetrafluoruro de xenón es el más fácil de preparar siendo en estado sólido incoloro y cuando funde produce un líquido de color amarillo que persiste en la fase gaseosa.

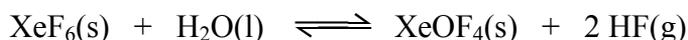
El hexafluoruro de xenón también es capaz de reaccionar con otros fluoruros para formar el heptafluoroxenato (VI) y octofluoroxenato (VI) aunque estos compuestos son poco estables y se descomponen por calentamiento con facilidad.

La química de las soluciones acuosas de los fluoruros de xenón ha sido parcialmente descripta. En medio alcalino se hidroliza con facilidad según la reacción:



En medio ácido se disuelve dando soluciones que son oxidantes fuertes y con tendencia a hidrolizarse aunque lentamente.

b) Compuestos oxigenados del xenón. Existe un solo oxofluoruro de xenón que ha sido caracterizado. Se produce por hidrólisis parcial del hexafluoruro de xenón:

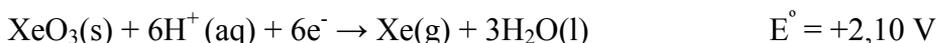


Este compuesto es relativamente estable aunque reacciona con facilidad con el agua, cuarzo y con el polietileno.

Tanto el XeF_4 con el XeF_6 producen Xe^{VI} al hidrolizarse según la reacción:



Por evaporación puede aislarse el XeO_3 , sólido blanco y explosivo. Es un excelente agente oxidante, con un potencial de reducción estándar de +2,10 V, como muestra la siguiente reacción:



Los gases nobles se emplean fundamentalmente en metalurgia para la realización de soldaduras en atmósfera inerte, es decir en ausencia de oxígeno; en el llenado de las lámparas incandescentes; contadores Geiger y antes se utilizaba en las válvulas de radio.

El He se utiliza, por su elevado poder ascensional (menor que el del hidrógeno, pero sin los riesgos de combustión de éste), para el llenado de globos. También se usa en las mezclas de gases para la inmersión en alta mar, como sustituto del nitrógeno gaseoso del aire, que es más soluble en la sangre. Puesto que el He es casi insoluble en agua, se evita la formación de burbujas gaseosas en el torrente sanguíneo (que pueden producirse con nitrógeno, cuando al disminuir la presión, al emerger, disminuye la solubilidad del gas en el plasma sanguíneo). El He

líquido tiene gran importancia porque es la única forma segura de enfriar aparatos científicos a temperaturas muy bajas, cercanas a 0° K.

Una importante aplicación de los gases inertes se refiere a la fabricación tanto de lámparas de incandescencia, como de tubos fluorescentes (llamados de luz fría). La vaporización del filamento metálico y el calentamiento del vidrio de la lámpara de incandescencia disminuyen al aumentar la masa atómica del gas contenido. Las lámparas de xenón permiten, por esta causa, elevar la temperatura del hilo de wolframio, con el consiguiente aumento de rendimiento luminoso y la posibilidad de construir lámparas más pequeñas.

También encuentran aplicación en la construcción de tubos de descarga, por la coloración característica que da cada uno al retornar al estado fundamental luego de ser excitados. La luz roja que irradia un tubo de neón, por excitación eléctrica, fue el origen del empleo de este sistema en la técnica de iluminación. El color puede modificarse por la presencia de pequeñas cantidades de otros gases o vapores (luces de “neón”).

El argón se obtiene de la síntesis industrial del amoníaco, donde se acumula durante el reciclaje de los gases atmosféricos no utilizados. La producción de argón es considerable, y su principal uso es como atmósfera inerte para procesos metalúrgicos a altas temperaturas.

MURAL DE LA CIENCIA

La sociedad debe ser estable en las condiciones creadas por su propio funcionamiento. Pero nadie ha podido demostrar que una sociedad basada exclusivamente en el cálculo racional de los intereses individuales puede cumplir esas exigencias mínimas.

LA ENERGÍA BIOLÓGICA: ¿UN MECANISMO DEPENDIENTE DEL HIERRO?

Debido a que el hierro (del latín “*ferrum*”) es fácil de obtener, su descubrimiento se pierde en la historia. Los griegos ya conocían su relación con la salud y la evidencia experimental de que es un nutriente esencial fue dada por un químico Francés, Boussignault, en 1867.

El hierro es un mineral que se encuentra involucrado en un proceso fundamental de la vida, la respiración celular. Para que cada célula respire con oxígeno, es necesario que éste sea transportado por la sangre.

El hierro es vital en la fabricación de la hemoglobina, una proteína que contiene cuatro grupos hemo, unidos a cadenas proteicas denominadas globinas. La misma se localiza dentro de los glóbulos rojos de la sangre y se encarga de captar el oxígeno y llevarlo a todas las células. Allí, el oxígeno es dirigido a las mitocondrias donde se une con el hidrógeno para formar agua. El hidrógeno se libera cuando la “leña” o combustible de las células (carbohidratos y grasas) se van degradando o rompiendo. Con cada ruptura se libera hidrógeno de los enlaces y éste pasa por una cadena de transportadores de electrones (los citocromos), donde finalmente se une con el oxígeno para generar agua. Los citocromos presentan gran interés desde el punto de vista bioquímico porque se encuentran presentes en todo tipo de organismos e intervienen en multitud de procesos biológicos de gran importancia como son la fotosíntesis, la detoxificación o la apoptosis (muerte celular programada), además del proceso de respiración. El ión hierro del grupo hemo tiene un papel fundamental en la actividad de los citocromos, pues cambia su estado de oxidación, entre Fe^{3+} y Fe^{2+} , durante la actividad de dichas proteínas. Por esta razón, si se quiere investigar el mecanismo de reacción de los citocromos, es importante estudiar las propiedades del metal en el centro activo de estas proteínas.

Finalmente, en este proceso denominado respiración celular, se genera la energía biológica de vital importancia con la cual nos movemos, trabajamos, reímos y pensamos.

11. ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn					
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd					
		La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg					
		Ac**														

*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lw
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--	----

Se define como elemento de transición a todo elemento que posee orbitales d o f ocupados parcial o totalmente en cualquiera de sus estados normales de oxidación. De acuerdo a esta definición hay unos 55 elementos de transición. La primera serie de transición está constituida por los elementos del 4º período (Sc al Zn). De hecho estos elementos marcan una transición entre los elementos electropositivos (Grupos I y II) y los electronegativos (Grupos III en adelante).

Los elementos de transición tienen algunas propiedades comunes, entre las que se pueden mencionar:

- Todos son metales.
- Prácticamente todos son metales duros, fuertes, densos, con elevados puntos de fusión y ebullición, buenos conductores del calor y de la electricidad., dúctiles y maleables. En resumen son elementos cuyas características definen el término "metal" tal como se lo emplea cotidianamente.
- Forman aleaciones con otros metales de transición y con elementos metálicos.
- Muchos son lo suficientemente electropositivos como para ser atacados por los ácidos minerales pero algunos de ellos son "nobles", es decir, su potencial normal de reducción es tan pequeño que no son afectados por los ácidos simples.
- En su mayoría presentan múltiples estados de oxidación y forman compuestos mayoritariamente coloreados denominados *compuestos complejos*. En general, los catiónes que pueden presentarse como iónes simples son los de carga 2+. Uno de los pocos iónes simples tripositivos es el Sc^{3+} . La mayoría de los iónes se encuentran formando complejos con el agua o con otros ligandos, debido particularmente al pequeño tamaño y elevada carga de los iónes.
- Muchos de ellos actúan como catalizadores en muy variados procesos químicos. Los metales de transición actúan como catalizadores heterogéneos, debido a que forman compuestos no estequiométricos con elementos como el O_2 , N_2 , H_2 . En general, para catalizar reacciones entre gases, se utilizan metales de transición. Los catiónes de metales de transición, a su vez, actúan

como catalizadores homogéneos en solución, debido a su variabilidad de estados de oxidación (ver próximo capítulo).

Las propiedades generales están relacionadas con el enlace metálico. Como el mismo se debe a la atracción entre el conjunto de iones (+) y los electrones de las bandas de energía del metal, la energía del enlace aumenta al aumentar el número de electrones de las bandas, o electrones de valencia.

La densidad, está relacionada con la energía del enlace, y varía paralelamente a esta.

La existencia de bandas o sistemas de bandas superpuestas ocupadas por electrones, permite explicar la opacidad de los metales y su reflexión (brillo metálico). El brillo metálico puede explicarse como debido a una absorción y emisión de energía por transiciones en los niveles energéticos de los electrones.

Los elementos de transición suelen dividirse en tres grupos principales: los elementos de transición propiamente dichos o elementos del bloque d; los lantánidos y por último los actínidos.

En el grupo de elementos del bloque d se incluyen solamente los elementos que tienen su capa d incompleta. El primer elemento de este grupo, es en consecuencia, el escandio cuya configuración electrónica en los niveles de valencia es $4s^23d$. Los ocho elementos que le siguen: titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y cobre (Cu) poseen orbitales d incompletos sea en el átomo libre o en alguno de sus compuestos. A este grupo de elementos se lo suele también denominar como **primera serie de transición**. El cinc (Zn) cuya configuración electrónica más externa es $3d^{10}4s^2$ no forma compuestos en los cuales la capa 3d esté ionizada, cosa que tampoco ocurre con los nueve elementos que le siguen.

El siguiente elemento de transición es el itrio (Y) cuya configuración electrónica exterior es $5s^24d$; los ocho elementos que le siguen: circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tecnecio (Tc), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd) y plata (Ag) tienen capas d incompletas en el elemento libre o en alguno de sus compuestos. Este grupo de elementos constituye **la segunda serie de transición**.

El siguiente elemento de transición es el lantano (La) y si se repitiera la secuencia de los dos casos anteriores deberíamos esperar una serie de ocho elementos cuya capa 5d estuviera incompleta. Sin embargo esto no ocurre pues los orbitales 4f se hacen un poco más estables que los 5d de manera que se llenan primero. El lector debe recordar que este hecho no es inesperado pues los orbitales que utilizamos corresponden al átomo de hidrógeno y solamente los utilizamos como una aproximación (se recomienda volver a leer el Capítulo 1 si existen dudas al respecto). Tanto el lantano como el lutecio (Lu) tienen capas d incompletas y por lo tanto debieran ser considerados como elementos del bloque d, sin embargo sus propiedades físicas y químicas aconsejan mantener a los 15 elementos que van del La ($Z=57$) al Lu ($Z=71$) en el grupo de los **lantánidos** y considerar al La como el elemento representativo del grupo.

La **tercera serie de transición** comienza en el hafnio (Hf) cuya estructura electrónica de valencia es $6s^25d^2$ y abarca a los elementos tantalio (Ta), tungsteno o wolframio (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) y oro (Au). Todos estos elementos poseen orbitales 5d incompletos ya sea en el átomo libre o en alguno de sus compuestos.

Siguiendo la secuencia antes analizada se llega al actinio (Ac) cuya configuración electrónica exterior es $7s^26d$. Podría esperarse que ocurriera lo

mismo que pasaba con el La y que los orbitales 5f se hicieran más estables que los 6d produciendo una serie de 15 elementos similares al lantano. Sin embargo lo que ocurre es más complicado; de hecho la diferencia de estabilidad de los orbitales 5f y 6d no es tan grande y por lo tanto se encuentran elementos con electrones en los orbitales 5f o 6d o en ambos. Dado que estos elementos presentan un comportamiento químico similar se decidió mantenerlos en el grupo de los **actínidos**.

Existe una diferencia fundamental entre los tres grupos de elementos de transición, diferencia que se basa en las estructuras electrónicas. En efecto, los elementos pertenecientes al bloque d poseen los orbitales 3d, 4d o 5d incompletos. Estos orbitales se proyectan hacia fuera del átomo y por lo tanto son muy sensibles al entorno que rodea al átomo y a su vez son capaces de ejercer una influencia importante en el entorno. En marcado contraste, los orbitales 4f están profundamente sumergidos en los átomos y en los iones, resultando que son menos sensibles al entorno que rodea al átomo o ión. Por este motivo, el número de electrones en estos orbitales no ejerce un efecto importante en el comportamiento químico de los elementos y sus propiedades químicas resultan muy parecidas. En el caso de los elementos actínidos la situación es intermedia entre los lantánidos y los elementos del bloque d pues los orbitales 5f no están tan bien protegidos como los 4f.

11.1 Compuestos complejos o de coordinación

Se da el nombre de compuestos complejos, complejos metálicos o simplemente complejos a los agrupamientos entre cationes o átomos con moléculas o iones, para los cuales no parecen ser válidas las consideraciones clásicas sobre valencia y que muestran una individualidad particular que los diferencia netamente de las simples asociaciones.

Con este criterio se distingue por ejemplo entre la carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) y el ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$).

La primera conserva su identidad como compuesto solamente en estado cristalino, perdiéndola cuando se disuelve o se funde, ya que se comporta como una mezcla simple de sus tres iones (Cl^- , K^+ y Mg^{++}) en agua. A las sustancias que se comportan de esta manera se las conoce como *sales dobles*.

El ferrocianuro de potasio observa una conducta claramente distinta. Sus soluciones acuosas no contienen iones Fe^{2+} ni cianuro CN^- en cantidades apreciables, en cambio existen evidencias de la presencia de una especie química iónica que responde a la fórmula $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Este tipo de sustancias cuya fórmula no respeta las reglas clásicas de valencia son llamados *compuestos complejos*.

Los complejos metálicos son compuestos que contienen un **átomo o ión central** que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas que reciben el nombre de **ligandos**. El complejo tiende a mantener su estructura aún en solución aunque en muchos casos existen una serie de reacciones que van desde la disociación parcial del complejo, intercambio de ligandos con otras especies, y llegando hasta la destrucción del compuesto, lo que da lugar a una química particular para este tipo de compuestos que se conoce como **Química de Coordinación**.

Dadas todas las posibilidades de combinación, el complejo puede tener carga positiva (catión), negativa (anión) o no tener carga alguna; esto dependerá del ión o átomo central y de los ligandos si son especies iónicas o no.

Al número de ligandos que rodean al átomo o ión central se lo denomina **número de coordinación**. Por ejemplo:



El átomo central es el Co y los ligandos, seis en total, son las moléculas de amoníaco (NH_3). El número de coordinación del Co es, por lo tanto, seis.

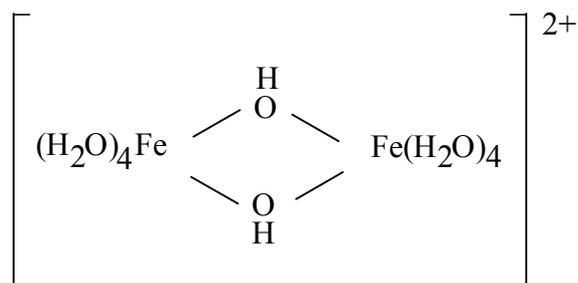
Existe una gran variedad de iones o moléculas que pueden actuar como ligandos, solo deben disponer de un orbital externo completo con una orientación adecuada para formar el enlace coordinado. Los ligandos simples como: H_2O , NH_3 , CN^- , Cl^- , Br^- , etc.; se denominan **monodentados** dado que cada uno puede formar solo un enlace. En la tabla siguiente se indican algunos ligandos monodentados.

Ligandos monodentados			
F^-	fluoro	O_2^{2-}	peroxo
Br^-	bromo	HO^-	hidroxo
I^-	yodo	NH_2^-	amido
NO_3^-	Nitrato	CN^-	ciano
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato	SCN^-	tiociano
CO	Carbonilo	NO_2^-	nitro
Cl^-	Cloro	H_2O	acuo
O_2^-	Oxo	NH_3	amino
NO	Nitrosilo	CH_3NH_2	metilamina
O_2	dioxígeno	N_2	dinitrógeno

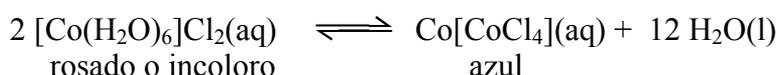
Existen, sin embargo ligandos capaces de coordinarse con el átomo o ión central por más de una posición. A este tipo de ligandos se los denomina bidentados, tridentados, etc. o en general, **polidentados**. También se conoce a este tipo de ligandos como ligandos **quelantes**. Los ligandos polidentados deben poseer en su molécula más de un grupo funcional distribuidos de forma que pueden ocupar simultáneamente posiciones en la esfera de coordinación del mismo ión metálico. En la tabla siguiente se mencionan algunos ligandos polidentados más comunes.

Ligandos polidentados	
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	etilendiamina (en) (bidentado)
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}^-$	acetilacetato (acac) (bidentado)
CO_3^{2-}	carbonato (bidentado)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	oxalato (ox) (bidentado)
SO_4^{2-}	Sulfato (bidentado, si ocupa una sola posición puede actuar como monodentado)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	glicinato (gli) (bidentado)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	dietilentriammina (dien) (tridentado)
$\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3^{3-}$	nitrilotriacetato (NTA) (tetradentado)
$[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$	Etilendiaminatetracetato (EDTA) (tetradentado)

Existen complejos en los cuales un mismo ligando esta unido a más de un ión metálico. En este caso el ligando se llama *grupo puente* y el complejo resultante complejo *polinuclear*. Un ejemplo es el siguiente ión:



Los compuestos de coordinación desempeñan un papel muy importante en la industria química y en la química de los procesos biológicos. Con frecuencia, la formación de complejos está acompañada por notables cambios de color. Por ejemplo se puede citar al cloruro de cobalto (II) que es el constituyente de la tinta invisible la cual basa su acción en el equilibrio:



el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es de color rosado y si la solución es diluida puede considerárselo como incoloro de manera que lo que se escriba utilizando dicha solución como tinta no se podrá leer hasta que el papel sea calentado en cuyo caso, el equilibrio se desplaza hacia la derecha perdiendo moléculas de agua y transformándose en el ión $[\text{CoCl}_4]^-$ que es de un color azul intenso. Con el tiempo, el complejo absorbe nuevamente agua y el color desaparece.

11.2 Nomenclatura

Cuando fueron descubiertos los complejos no existía un sistema de nomenclatura y los nombres se asignaban utilizando prefijos que indicaban el color del compuesto. Con el descubrimiento y síntesis de nuevos complejos este sistema de nomenclatura demostró ser completamente inútil. Luego de varios intentos de crear un sistema de nomenclatura, finalmente la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, según sus siglas en inglés) estableció una serie de reglas para nombrar a este tipo de compuestos que constituyó la nomenclatura sistemática. Este sistema de nomenclatura consiste básicamente en:

Para nombrar el complejo se deben indicar, el ión o átomo central empleando el nombre del elemento; el número de ligandos, utilizando los prefijos: mono, bi, tri, tetra, penta, hexa, hepta, etc.; el tipo de ligando empleando el nombre sistemático del mismo; si el complejo tiene carga final resultante negativa (anión) el nombre del elemento se termina en "ato", si el complejo tiene carga final resultante cero o positiva (catión), el nombre del elemento no se altera. En todos los casos en que el complejo se encuentre en solución y constituya una especie iónica, se debe anteponer al nombre el término "ión". Finalmente, detrás del nombre del átomo o ión central se indica entre paréntesis y con números romanos, el estado de oxidación del átomo o ión central. Nótese que el nombre se escribe sin separar las palabras que conforman el nombre del complejo.

Si el complejo forma una sal se nombra como si fuera una sal binaria donde el nombre del anión o el catión se construye como se indicó antes. Si el complejo es un ácido, se antepone al nombre formado antes la palabra ácido.

Por ejemplo:



El nombre sistemático indica que el complejo tiene como átomo o ión central al platino y que su estado de oxidación es IV; como el nombre termina en "ato" significa que el complejo tiene carga negativa. El número y tipo de ligandos surge de la primera parte del nombre, en efecto, hexa significa que son seis los ligandos y cloro indica que es el ión cloruro dicho ligando. Como el cloruro tiene carga negativa (seis en total) y el platino tiene un número de oxidación de +4 significa que el complejo, tal como lo indica su nombre, tiene carga final resultante negativa y ellas son 2. De esta forma queda también definido el número de iones potasio que se requieren para completar la fórmula del complejo.

Otros ejemplos son:

Fórmula	nombre sistemático
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Tetracarbonilníquel (0)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}] \text{SO}_4$	Sulfato de cloronitrotetraminplatino (IV)
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$	Tetratiocianatodiamincromato (III) de amonio
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Ión hexacuocobalto (III)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Ión hexacianoferrato (II)
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Ión hexacuohierro (III)

Las reglas para nombrar a los ligandos son simples. Los ligandos neutros reciben el nombre de su molécula respectiva, los ligandos negativos se hacen terminar en -o y los ligandos positivos (que son raros) terminan en -ium (o -io).

Por ejemplo:

Fórmula	Nombre
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	etilendiamina
Cl^-	cloro
CH_3COO^-	acetato
NH_2NH_3^+	hidracinium o hidracinio
H_2O	acuo
NH_3	amin o amino
CO	carbonilo

Cuando en el complejo hay más de un tipo de ligando, el orden en que se nombran los ligandos es el siguiente: en primer término los negativos, luego los neutros y finalmente los positivos; siempre sin separación por medio de guiones. Dentro de cada una de esas categorías los grupos se nombran siguiendo el orden de su creciente complejidad.

Por ejemplo:





Tetratiocianatodiamincromato (III) de amonio

Con respecto al uso de los prefijos numéricos se debe hacer una salvedad. Los prefijos -di-, -tri-, -tetra-, etc. se emplean antes de expresiones simples como bromo, nitro y oxalato. Cuando estos prefijos se aplican a ligandos con nombres complicados se cambian por los prefijos bis-, tris-, tetraquis-.

Por ejemplo:



Sulfato de diclorobis(etilendiamin)cobalto (III)

11.3 Estereoquímica de los compuestos complejos

Por estereoquímica se entiende el estudio de la estructura de los compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. En este capítulo se discutirán las diferentes formas geométricas que adoptan estos compuestos y la *isomería* tanto geométrica como óptica.

Tal vez la forma más sencilla de analizar las geometrías de los compuestos complejos sea adoptando un modelo iónico simple. En efecto, si se supone que:

- Los iones son esferas rígidas no *polarizables* (es decir que no se deforman por la presencia de otros iones);
- Una distribución de cargas de signo opuesto al ión central será estable solamente si se puede establecer un contacto íntimo con los ligandos. Además, si se cumple esta condición, el número de coordinación será el máximo posible.
- Los ligandos que rodean al átomo o ión central se dispondrán de tal manera que la energía de repulsión entre ellos sea mínima.

se logra un conjunto de reglas o condiciones que permiten describir las diferentes estructuras geométricas que adoptan los compuestos complejos.

La última de las condiciones enumeradas antes permite deducir inmediatamente que un complejo del tipo AL_2 debe ser lineal (Figura 11-1a) puesto que es la distribución que hace mínima la repulsión entre los ligandos, L, por hacer máxima la distancia de separación entre ellos.

Para un complejo del tipo AL_3 la repulsión entre los ligandos será mínima si se distribuyen en los vértices de un triángulo equilátero (Figura 11-1b).

Los dos últimos casos en los que la simetría determina la geometría del complejo son los compuestos de tipo AL_4 y AL_6 . El primero es tetraédrico (Figura 11-1c) y el segundo octaédrico (Figura 11-1d).

En los otros casos que pueden presentarse, la geometría no está determinada solamente por la condición de simetría (mínima repulsión entre ligandos) sino que hay otros factores que participan. Para el caso de un complejo de tipo AL_8 se pueden disponer los ligandos en los vértices de un cubo tal como se muestra en la Figura 11-2; sin embargo, la condición de mínima repulsión entre los ligandos se ve satisfecha para una geometría de antiprisma de base cuadrada (Figura 11-2).

Para los complejos de tipo AL_5 y AL_7 las configuraciones planas son todas desfavorables si se desea mantener la equivalencia de todos los enlaces A-L. En la Figuras 11-3 y 11-4 se muestran algunas configuraciones que presentan energías de repulsión relativamente favorables.

Las geometrías más comunes para los complejos de tipo AL_5 , que se muestran en la Figura 11-3, son la bipirámide trigonal (a) y la pirámide de base cuadrada (b); ambas presentan energías de repulsión comparables. La Figura 11-3c muestra la geometría para una coordinación 4-3 y la Figura 11-4 la geometría más estable para un complejo de tipo AL_7 .

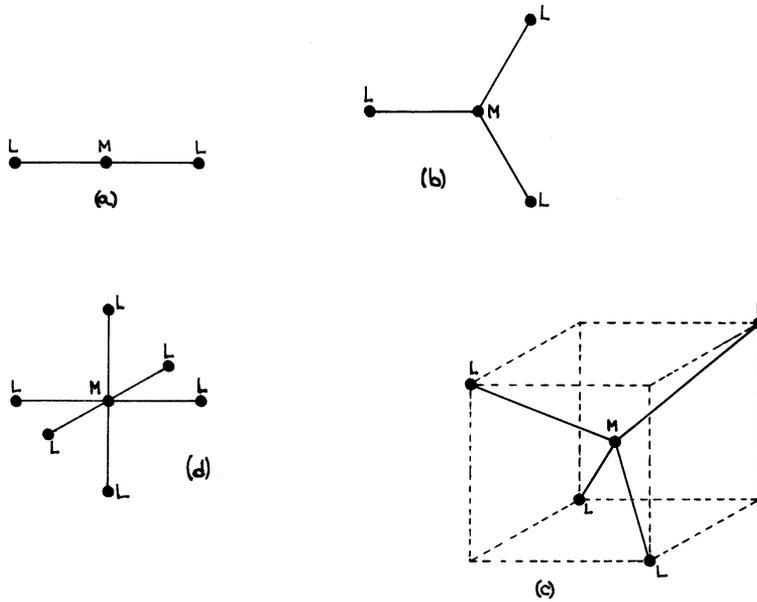


FIGURA 11-1: Estructuras de complejos con números de coordinación 2 (a), 3 (b), 4 (c) y 6 (d).

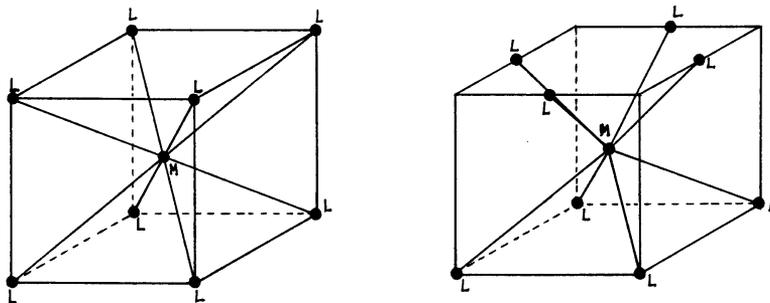


FIGURA 11-2: Estructuras posibles de los complejos del tipo AL_8 ; a la izquierda la configuración cúbica y a la derecha la configuración de antiprisma.

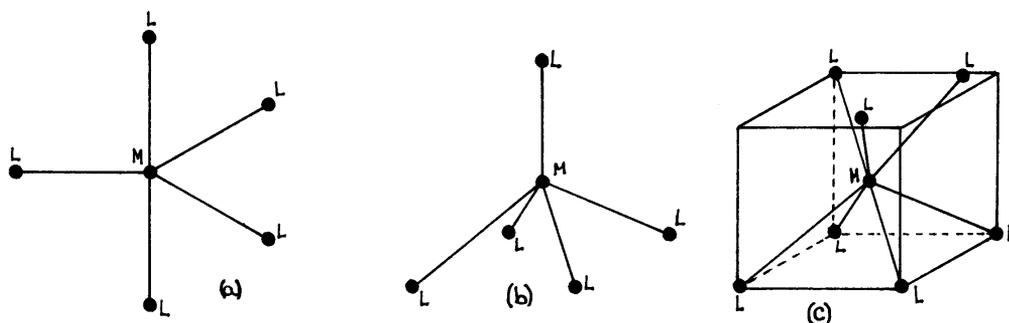


FIGURA 11-3: Geometrías de los complejos de tipo AL_5 (a y b) y AL_7 (c)

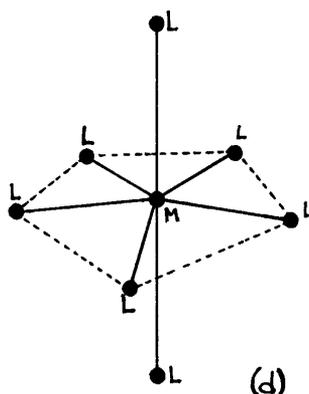


FIGURA 11-4: Geometría de un complejo tipo AL_7 .

Para el establecimiento de la geometría de un complejo también debe tenerse en cuenta la relación de radios de los ligandos y el átomo o ión central (condición b). Evidentemente, para los complejos lineales, esta condición se cumple independientemente del tamaño relativo de los ligandos y el ión central. Para el caso de una geometría triangular, un simple cálculo geométrico muestra que el átomo o ión central entrará en el centro del triángulo siempre que la relación de radios sea menor que 0.155 (r_A/r_B). Según este criterio, un ión o átomo central muy pequeño no podrá formar un complejo tipo AL_3 pues en la geometría correspondiente no podría cumplir con la condición (b) de estar en contacto con todos los ligandos. Lo mismo ocurre si el átomo central es muy grande; por lo tanto, se puede decir que la geometría triangular será estable si la relación de radios cumple con la condición:

$$0.155 \leq \frac{r_A}{r_B} \leq 0.225$$

Si la relación de radios se hace mayor que 0.225 la configuración estable es la tetraédrica.

De manera análoga se pueden calcular las relaciones de radios óptimas para cada geometría; los valores calculados se muestran en la tabla siguiente.

Geometría	Coordinación	r_A/r_B
triangular	3	0.155
tetraédrica	4	0.225
bipirámide trigonal	5	0.414
pirámide base cuadrada	5	0.414
octaédrica	6	0.414
antiprisma cuadrado	8	0.645
cúbica	8	0.732

Como conclusión, y tomando en cuenta solamente estos argumentos, se puede decir que para un complejo de tipo AL_5 la bipirámide trigonal es una geometría en la que las distancias entre los ligandos no son menores que en la octaédrica por lo que, de ser posible, el átomo o ión central tenderá a formar un complejo AL_6 con geometría octaédrica. De la misma manera, la geometría octaédrica es preferida con respecto a la pirámide de base cuadrada; por lo tanto no es de esperar que existan muchos complejos de tipo AL_5 .

Esta discusión también sirve para poner de manifiesto el hecho que no es necesario recurrir a argumentos más complejos para justificar la frecuencia con que se presentan los complejos con coordinación octaédrica o tetraédrica regular. Sin embargo, estos conceptos no son suficientes para explicar otras estructuras observadas en complejos con números de coordinación 4 o 6. Tal es el caso de los complejos planos de los iones Ni^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} .

Si bien no se puede probar con rigor es posible afirmar que las geometrías octaédrica y tetraédrica son las preferidas para distribuir a la mayor parte de los ligandos de tipo aniónico alrededor de un catión central. Estas geometrías corresponden a la mayor distancia de separación entre los ligandos y por lo tanto a la menor energía de repulsión entre ellos.

11.4 Enlace químico en compuestos de coordinación

Históricamente se considera que el primer compuesto complejo fue descubierto por Tassaert en 1798 quién obtuvo el cloruro de hexamincobalto (III): $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Su descubrimiento generó una serie muy importante de estudios en este campo en particular por el hecho de no poder explicarse la existencia de estos compuestos con las teorías aceptadas hasta ese momento. En efecto, nadie era capaz de explicar cómo dos compuestos con todas sus "valencias" saturadas (amoníaco y tricloruro de cobalto) que eran estables podían reaccionar entre sí para formar un nuevo compuesto que era también muy estable. Este hecho permaneció sin resolverse hasta un siglo después del descubrimiento de Tassaert.

La primera teoría que tuvo la capacidad de explicar la mayoría de los hechos experimentales concernientes a la formación, estabilidad y química de este tipo de compuestos fue desarrollada por Alfredo Werner en 1893 lo que le valió el premio Nobel en 1913. Esta teoría, que se conoce como teoría de la coordinación de Werner, proporcionó los principios que orientaron a la Química Inorgánica y

permitieron aclarar el concepto de valencia. De manera muy resumida, esta teoría se basaba en tres postulados que establecían que la mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencia, una primaria y otra secundaria. En términos actuales, la valencia primaria corresponde al estado de oxidación del elemento y la valencia secundaria al número o índice de coordinación. El segundo postulado establecía que todo elemento tiende a satisfacer sus valencias primarias y secundarias. Por último, el tercer postulado indicaba que las valencias secundarias estaban dirigidas hacia posiciones fijas en el espacio.

Debe notarse que la teoría de Werner fue expuesta unos 20 años antes que se desarrollaran las teorías modernas sobre la estructura electrónica de los átomos, por lo que fue imposible que esta teoría explicase en términos actuales el significado del término valencia secundaria.

En la actualidad se emplean tres teorías para describir la naturaleza del enlace en los complejos metálicos. Estas teorías son: la teoría del enlace de valencia (TEV); la teoría electrostática del campo cristalino (TECC) y la teoría de los orbitales moleculares (TOM).

La **teoría del enlace de valencia** explica la formación de estos compuestos mediante el establecimiento de enlaces entre el ión o átomo central y los ligandos. Para lograr esto es suficiente construir la combinación de orbitales atómicos del átomo central adecuada para formar el número de enlaces requeridos por el número de coordinación del complejo. Por ejemplo, en un complejo hexacoordinado los orbitales híbridos que se requieren son los sp^3d^2 o d^2sp^3 (ver el capítulo de estructura electrónica de los átomos). Estos enlaces son bastante estables y no se distinguen de un enlace químico cualquiera.

Por otro lado, la **teoría electrostática del campo cristalino** se diferencia radicalmente de la teoría del enlace de valencia pues supone que el enlace entre el átomo o ión central y los ligandos es puramente iónico. Las energías de los enlaces se pueden calcular empleando las expresiones clásicas para la energía potencial de interacción entre dos partículas con cargas eléctricas. Los resultados de estos cálculos coinciden razonablemente bien con las energías de enlace obtenidas experimentalmente. En los casos en que hay cierta discrepancia la misma desaparece si se aplican las correcciones necesarias para tener en cuenta los electrones en los orbitales d y el efecto que causan los ligandos sobre las energías relativas de los mismos.

11. 5 Teoría de campo cristalino

Esta teoría fue introducida originalmente para explicar los colores de los compuestos complejos y las propiedades magnéticas de los sólidos cristalinos. A pesar de haber sido desarrollada casi simultáneamente con la teoría del enlace de valencia, pasaron muchos años antes que esta teoría fuera adoptada por los químicos.

Dado que este libro está orientado a un curso introductorio y de carácter general en Química Inorgánica desarrollaremos esta teoría pues permite la interpretación semicuantitativa de muchas de las propiedades conocidas de los compuestos de coordinación. Es recomendable que el lector revise los conceptos desarrollados en los primeros capítulos pues aquí los utilizaremos sin mayores aclaraciones.

En los átomos o iones aislados en estado gaseoso los cinco orbitales d tienen la misma energía, es decir son **degenerados**. Esta situación cambia notablemente

cuando el átomo o ión está en un ambiente diferente es decir rodeado de otras especies. Estas especies que pueden ser iones o moléculas con momentos dipolares, interactúan con los electrones del átomo o ión central produciendo un cambio en la energía de los orbitales.

El efecto más importante es que se rompe la degeneración de los orbitales d y se separan en dos grupos de niveles con diferentes energías. Esto se debe a la orientación en el espacio de los orbitales d que en un complejo octaédrico, por ejemplo, algunos quedarán dirigidos directamente hacia los ligandos y otros entre ellos. La interacción diferencial hace que los orbitales dirigidos hacia los ligandos aumenten su energía y los otros la disminuyan en la misma cantidad. Es intuitivo que la alteración de los niveles de energía dependerá de la geometría del complejo y de hecho no es igual para un complejo octaédrico que para uno tetraédrico.

Para aclarar un poco estas ideas es mejor tomar un ejemplo concreto. Consideremos un ión metálico M^{m+} colocado en el centro de un grupo de cargas puntuales (ligandos) con simetría octaédrica tal como se muestra en la Figura 11-5.

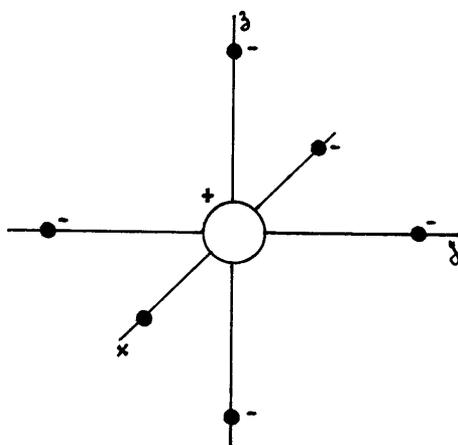


FIGURA 11-5: Esquema que representa a un átomo o ión en un entorno octaédrico de cargas.

En el caso que nos ocupa ahora los orbitales atómicos d no pueden tener la misma energía por estar algunos dirigidos hacia los ligandos y otros entre los ligandos tal como se dijo más arriba.

Como consecuencia de esta interacción los orbitales atómicos d se dividen en dos grupos:

- (1) e_g : d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ están dirigidos según los ejes z, x e y.
- (2) t_{2g} : d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} están dirigidos entre los ejes.

Los símbolos e_g y t_{2g} provienen de la teoría de grupos y se relaciona con el grado de degeneración que tienen estos grupos de orbitales.

El lector puede deducir basándose en la geometría de los orbitales d cómo se orientan en un entorno tetraédrico y cuáles están dirigidos hacia los ligandos y cuales quedan entre ellos.

El resultado de realizar el cálculo de las energías de estos orbitales en los distintos entornos se resumen en la Figura 11-6 en la que se representan los casos de geometría octaédrica y tetraédrica.

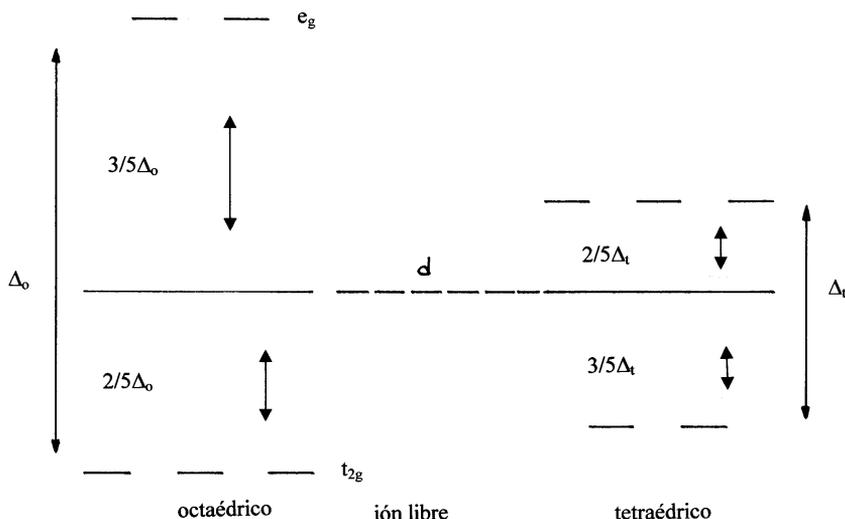


FIGURA 11-6: Esquema del desdoblamiento de los orbitales d en entornos octaédrico y tetraédrico.

En la Figura 11-6 se muestran los orbitales d en el ión libre (línea punteada) y las energías que resultan en los dos entornos analizados. La separación entre ambos grupos de orbitales, e_g y t_{2g} , se denomina Δ_o en el caso de un entorno octaédrico y Δ_t cuando el complejo es tetraédrico. Cálculos precisos permiten demostrar que el desdoblamiento en el entorno octaédrico es siempre mayor que en el tetraédrico y que se cumple la relación:

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

Para los complejos cuadrados planos el desdoblamiento de los niveles de energía es mayor que en los casos anteriores y en general se puede afirmar que $\Delta_c = 1.3 \Delta_o$.

La pregunta que surge ahora se relaciona con la forma en que se ubican los electrones en estos orbitales. La respuesta sigue siendo la misma que se dio para el caso de los átomos libres con la salvedad que en algunos casos no se cumple con la regla de Hund.

Se debe recordar que la distribución electrónica entre los distintos orbitales d está determinada al menos por dos efectos. Por un lado, la tendencia de los electrones a permanecer desapareados cumpliendo con la regla de Hund. En segundo lugar se debe tener en cuenta que en presencia del campo cristalino los electrones d van a tender a ocupar los orbitales de menor energía tratando de evitar la repulsión con los ligandos.

El primer efecto implica que para aparear los electrones se requiere una cantidad de energía que alcance a vencer la interacción de repulsión que existe entre dos electrones que ocupan el mismo orbital (con espines opuestos). Con respecto al segundo efecto, si la estabilidad que se gana por ubicar los electrones en los niveles más bajos de energía es lo suficientemente grande como para compensar

la energía necesaria para el apareamiento, los electrones se aparean ubicándose en el nivel de energía más bajo. Siempre que la separación de los orbitales (Δ) no sea suficiente para compensar la energía de apareamiento, los electrones se ubicarán en el nivel de energía superior y permanecerán desapareados.

Veamos un ejemplo numérico que aclare esta cuestión. Supongamos que se tienen dos niveles de energía como se muestra en el esquema de la Figura 11-7.

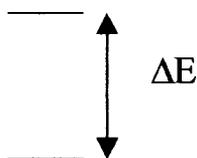


FIGURA 11-7: Esquema de dos niveles de energía de los que solamente interesa su diferencia ΔE .

El nivel inferior tiene una energía E_0 y el superior $E_0 + \Delta$; por lo tanto, si se desea ubicar dos electrones en estos niveles se tienen dos posibles configuraciones tal como se muestra en la Figura 11-8.

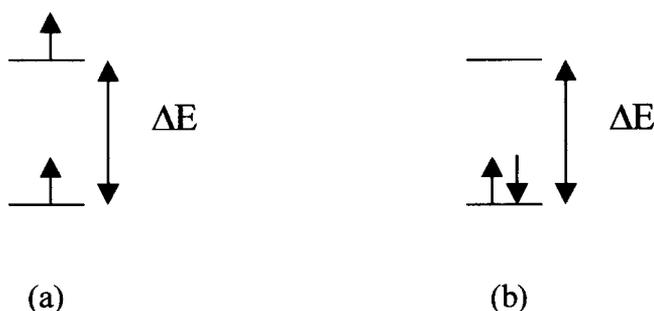


FIGURA 11-8: Posibles configuraciones para el llenado de los niveles, (a) spin alto; (b) spin bajo.

En el caso de la configuración de spin alto (a) la energía total resultante es:

$$E_{Ta} = E_0 + (E_0 + \Delta E)$$

y en el caso de spin bajo (b) la energía total es:

$$E_{Tb} = 2E_0 + E_{ap}$$

donde E_{ap} es la energía necesaria para aparear los electrones en el mismo orbital. Para que la situación de spin alto (a) sea la más estable se debe cumplir que $E_{Ta} < E_{Tb}$, de donde se deduce que $\Delta E < E_{ap}$. Si por el contrario, $\Delta E > E_{ap}$ entonces la situación más estable es la de spin bajo representada en la Figura 11-8(b).

Analícemos ahora el caso de los iones d^0 a d^{10} en un entorno octaédrico. Es evidente que para las configuraciones d^0 y d^{10} no hay más que un solo estado posible. Lo mismo ocurre para los iones d^1 , d^2 , d^3 , d^8 y d^9 . Para las configuraciones d^4 , d^5 , d^6 y d^7 hay dos estados posibles para cada uno y que hemos denominado de spin alto y spin bajo.

A continuación compararemos las energías de cada uno de los estados para cada tipo de ión. Comenzando con un ión d^4 encontramos las configuraciones que se muestran en la Figura 11-9.

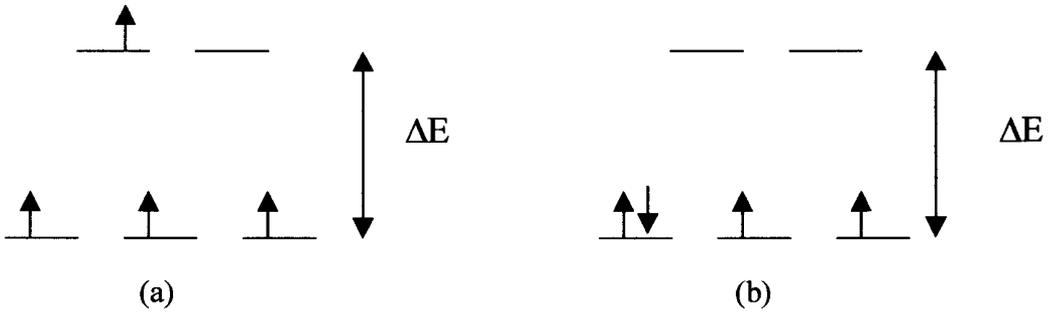


FIGURA 11-9: Configuraciones de spin alto (a) y de spin bajo (b) para un ión d^4 .

Las energías totales para cada configuración son:

$$E_{Ta} = 3\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + \frac{3}{5}\Delta_o = -\frac{3}{5}\Delta_o$$

$$E_{Tb} = 4\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + E_{ap} = -\frac{8}{5}\Delta_o + E_{ap}$$

Para el caso de un ión d^5 las configuraciones de spin alto y spin bajo se muestran en la Figura 11-10.

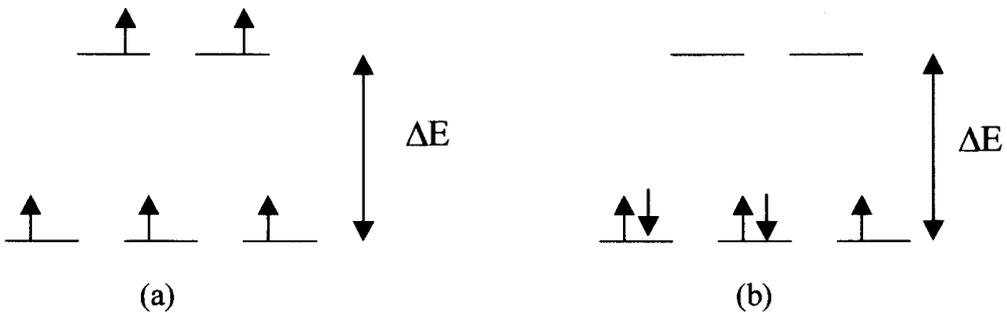


FIGURA 11-10: Configuraciones de spin alto (a) y spin bajo (b) para un ión d^5 .

Las energías totales para cada configuración son:

$$E_{Ta} = 3\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + 2\left(\frac{3}{5}\Delta_o\right) = 0$$

$$E_{Tb} = 5\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + 2E_{ap} = -2\Delta_o + 2E_{ap}$$

Los estados posibles para un ión d^6 se muestran en la Figura 11-11.

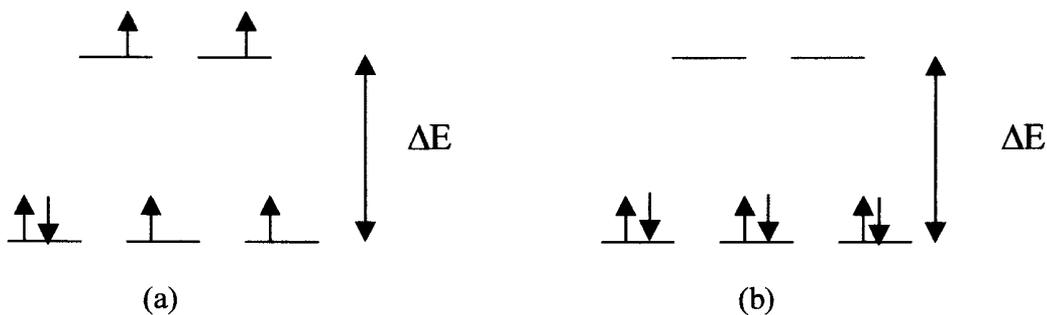


FIGURA 11-11: Configuraciones de spin alto (a) y spin bajo (b) para un ión d^6 .

Las energías totales para cada una de ellas son:

$$E_{Ta} = 4\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + E_{ap} + 2\left(\frac{3}{5}\Delta_o\right) = -\frac{2}{5}\Delta_o + E_{ap}$$

$$E_{Tb} = 6\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + 3E_{ap} = -\frac{12}{5}\Delta_o + 3E_{ap}$$

Finalmente, para un ión d^7 las configuraciones posibles se indican en la Figura 11-12.

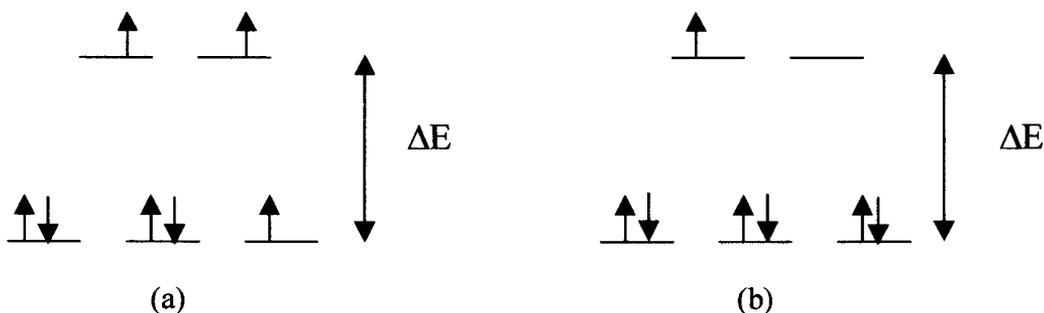


FIGURA 11-12: Configuraciones de spin alto (a) y spin bajo (b) para un ión d^7 .

Las energías totales para cada una de las configuraciones son:

$$E_{Ta} = 5\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + 2E_{ap} + 2\left(\frac{3}{5}\Delta_o\right) = -\frac{4}{5}\Delta_o + 2E_{ap}$$

$$E_{Tb} = 6\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) + 3E_{ap} + \frac{3}{5}\Delta_o = -\frac{9}{5}\Delta_o + 3E_{ap}$$

Si se calcula en qué circunstancias la energía del estado de spin alto (a) es igual a la del estado de spin bajo (b) se encuentra, en todos los casos, que esto ocurre cuando $\Delta_o = E_{ap}$. Esto significa que para cualquier complejo octaédrico se adoptará una configuración de spin bajo o alto dependiendo del valor relativo de la energía de separación de los niveles (Δ_o) con respecto a la energía de apareamiento de electrones (E_{ap}).

Si Δ_o es mayor que E_{ap} la tendencia será a aparear los electrones lográndose la configuración de spin bajo.

Resulta interesante comparar estas predicciones con los resultados experimentales. En la tabla siguiente se muestran algunos ejemplos para diversos iones de metales de transición.

Configuración	Ión	E_{ap} [kJ/mol]	Complejo	Δ_o [kJ/mol]	Configuración de spin	
					teórico	experimental
d^4	Cr^{2+}	280.9	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	166.1	alto	alto
	Mn^{3+}	334.6	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	251.0	alto	alto
d^5	Mn^{2+}	304.8	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	93.2	alto	alto
	Fe^{3+}	358.5	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	163.7	alto	alto
d^6	Fe^{2+}	210.3	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	124.2	alto	alto
			$[Fe(CN)_6]^{4-}$	394.4	bajo	bajo
	Co^{3+}	251.0	$[CoF_6]^{3-}$	155.4	alto	alto
			$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	274.9	bajo	bajo
d^7	Co^{2+}	268.9	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	111.1	alto	alto

Es evidente que las predicciones de la teoría están en un total acuerdo con los resultados experimentales.

Si se realiza el mismo análisis para los complejos tetraédricos se encuentra que para los iones d^1 , d^2 , d^7 , d^8 y d^9 solamente es posible el estado de spin alto mientras que, para los iones d^3 , d^4 , d^5 y d^6 pueden, en principio encontrarse configuraciones de spin bajo y alto. El estado de spin bajo será estable cuando $\Delta_t > E_{ap}$. Dado que la separación de orbitales en un complejo tetraédrico es aproximadamente la mitad que en uno octaédrico, es de esperar que para los iones d^3 , d^4 , d^5 y d^6 las configuraciones de spin bajo serán escasas o directamente inexistentes. Esto último está de acuerdo con el hecho experimental que hasta el momento no se ha logrado obtener ningún ejemplo.

Resumiendo, en el caso en que los electrones se aparean el complejo se dice que es de spin bajo y por oposición, cuando permanecen desapareados, el complejo es de spin alto y que se adopte una u otra configuración dependerá de la relación entre Δ y E_{ap} .

Como ejemplo se puede mostrar el caso de los complejos de cobalto: $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Los niveles de energía y la distribución de los electrones se muestran en la Figura 11-13.

La magnitud de la separación de los orbitales por acción del campo cristalino determina si los electrones obedecerán la regla de Hund o no. Esta separación también determinará algunas otras propiedades de los compuestos complejos. Experimentalmente se puede determinar si un complejo es de spin alto o bajo determinando las propiedades magnéticas del complejo. Volviendo al ejemplo anterior, se deduce que el complejo de spin bajo es diamagnético y el de spin alto debe ser paramagnético.

El experimento al que se hace referencia, conocido como método de Gouy para determinar la susceptibilidad magnética, consiste básicamente en determinar el peso de una muestra del complejo primero en ausencia de campo magnético y luego en presencia de uno de cierta intensidad. En el caso que el compuesto sea

diamagnético al ser rechazado por el campo experimentará una disminución de peso mientras que el paramagnético verá incrementado su peso por ser atraído por el campo. La diferencia de peso y la intensidad del campo magnético aplicado pueden vincularse con la cantidad de electrones desapareados que tiene el compuesto a través del cálculo de su momento magnético.

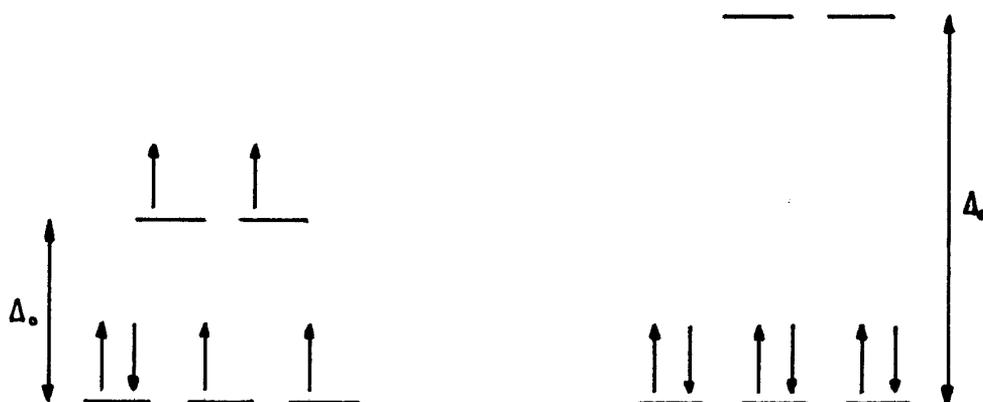


FIGURA 11-13: Esquema de la distribución de electrones en un complejo de spin alto, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, (izquierda) y de un complejo de spin bajo, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (derecha).

En primera aproximación el momento magnético de un complejo puede vincularse con el número de electrones desapareados que tiene dicho compuesto. En efecto, la susceptibilidad magnética (χ) está dada por la siguiente expresión:

$$\chi = \frac{\mu^2}{3 k T}$$

donde μ es el momento magnético, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. La mecánica cuántica muestra que el momento magnético de un sistema con n electrones desapareados está dado por:

$$\mu = \mu_0 \sqrt{n(n+2)}$$

donde μ_0 es el magnetón de Bohr dado por:

$$\mu_0 = \frac{e h}{4 \pi m c}$$

donde e es la carga del electrón, h la constante de Planck; m la masa del electrón y c la velocidad de la luz.

Se debe tener en cuenta que la expresión que vincula el momento magnético con el número de electrones desapareados es aproximada y no siempre conduce a resultados correctos pues se deben tener en cuenta otros efectos cuyo tratamiento escapa a los objetivos de este texto. Un tratamiento riguroso del problema conduce a expresiones más complejas que reproducen mejor los resultados experimentales.

Antes de continuar se discutirá la energía de estabilización que es responsable en parte de la formación de los complejos.

Consideremos un ión metálico que posee un solo electrón d y que forma un complejo octaédrico. Este electrón se ubicará en el orbital d de más baja energía,

es decir, en uno del grupo t_{2g} cuya energía es aproximadamente 0.4Δ menor que el mismo orbital en el átomo libre. Por lo tanto el complejo posee una energía menor debido a la ubicación del electrón en un orbital de más baja energía. Al valor de 0.4Δ se lo denomina **energía de estabilización del campo cristalino** del complejo.

De manera análoga se pueden calcular las energías de estabilización para las distintas configuraciones electrónicas. Los resultados que se resumen en la tabla siguiente, para especies octaédricas, están expresados en unidades de Δ_o de manera que no constituyen valores absolutos de energía.

Configuración electrónica	-E [Δ_o]		Configuración electrónica	-E [Δ_o]	
	Spin Alto	Spin Bajo		Spin Alto	Spin Bajo
d^0, d^{10}	0	0	d^5	0	$10/5-2E_{ap}$
d^1	$2/5$	--	d^6	$2/5$	$12/5-2E_{ap}$
d^2	$4/5$	--	d^7	$4/5$	$9/5-E_{ap}$
d^3	$6/5$	--	d^8	$6/5$	--
d^4	$3/5$	$8/5-E_{ap}$	d^9	$3/5$	--

Nótese que la magnitud del desdoblamiento produce cambios apreciables en la energía de estabilización del campo cristalino para las configuraciones d^4 a d^7 debido a la posibilidad de existencia de complejos de spin alto o bajo.

Surge entonces la cuestión referida a los factores que determinan la magnitud del desdoblamiento de los niveles (Δ). Uno de estos factores está determinado por la naturaleza de los ligandos. Desde el punto de vista electrostático resulta evidente que los ligandos que posean carga negativa y puedan aproximarse más al átomo o ión central (por ser pequeño) serán los que producirán el mayor efecto, es decir, la mayor separación de los orbitales. Este razonamiento está de acuerdo con el hecho experimental que muestra, sin lugar a dudas, que el ión fluoruro produce un Δ mayor que los otros halógenos que son de mayor tamaño y por lo tanto no se pueden aproximar tanto.

Otro factor, dependiente del ligando, es el número de pares de electrones libres que poseen los ligandos. En efecto, la separación de los orbitales d es causada por la fuerte interacción de los grupos ligantes con los orbitales que se proyectan directamente hacia ellos y una débil interacción con aquellos orbitales que se dirigen entre los ligandos. Si el ligando posee un solo par de electrones libres es relativamente fácil incrementar la interacción de manera que se produce un valor de Δ mayor que si tuviera más pares de electrones libres. Esto está de acuerdo con el hecho de que las moléculas de amoníaco producen un desdoblamiento mayor, a pesar de ser neutras, que las moléculas de agua o los iones halógenos.

A pesar que este razonamiento explica algunos hechos de manera muy simple e intuitiva se debe señalar que para lograr una explicación que describa a todos los ligandos se debe abandonar el modelo electrostático simple que hemos utilizado hasta el momento y tener en cuenta que existen interacciones de tipo covalentes.

Los ligandos más comunes pueden ordenarse según su capacidad para producir la separación de los orbitales d. A la serie obtenida se la denomina **serie espectroquímica**. La magnitud del desdoblamiento aumenta de izquierda a derecha en la serie:



Debe quedar bien en claro que esta serie es válida para iones metálicos en estados de oxidación normales y que es posible observar alteraciones en miembros adyacentes de la serie; de manera que debe considerársela como muy cualitativa.

Otra generalización respecto a la magnitud del desdoblamiento consiste en que los elementos de los períodos donde se ponen en juego orbitales 4d y 5d tienen un desdoblamiento 30 % mayor que los del período donde se emplean orbitales 3d.

La energía de estabilización del campo cristalino puede ser utilizada, una vez calculada para todas las formas geométricas y comparar los valores entre sí, para predecir que disposición geométrica será la más probable. Como en esta comparación se ignoran una serie de factores que tienen importancia en la definición de la geometría de un complejo el análisis debe ser considerado como cualitativo.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la mayoría de los datos termodinámicos para la mayor parte de los iones, sin embargo no es tan bueno el acuerdo para los iones d^4 y d^9 coordinados octaédricamente ya que éstos poseen una estabilización adicional proporcionada por las distorsiones de Jahn-Teller.

El teorema demostrado por Jahn y Teller establece que todo sistema molecular no lineal que se encuentre en un estado electrónico degenerado, es intrínsecamente inestable y sufrirá alguna clase de distorsión que disminuya su simetría y separe el estado degenerado. El teorema, sin embargo, no brinda ninguna indicación del tipo ni la magnitud de la distorsión; lo importante es que el complejo se distorsiona para adquirir una estabilidad adicional. Más adelante se presentará un análisis del origen y naturaleza de estas distorsiones.

El número de ligandos y la distribución espacial de los mismos alrededor del elemento central es muy variable y a veces difícil de prever. Otro de los factores, tal vez el más importante, que influye en la determinación del número de coordinación de un ión o átomo metálico es el denominado *impedimento estérico*. Cuando el tamaño del átomo o ión central es pequeño, el número de coordinación tenderá a ser bajo dado que los ligandos, para acercarse al átomo central deberían entrar en contacto entre ellos (efecto estérico) con el consiguiente aumento de la energía de repulsión. Por el contrario, cuanto mayor sea el tamaño del átomo o ión central, mayor será la tendencia a formar complejos con un alto número de coordinación.

11.5.1 Δ y $10Dq$

En algunos textos en lugar de utilizar como unidad para el desdoblamiento del campo cristalino a Δ se emplea otra unidad conocida como $10Dq$.

Cuando se calcula, según los principios de la mecánica cuántica, la energía que tienen los orbitales d en un entorno de iones surge una solución que contiene tres factores preponderantes. De estos factores, el primero contiene un conjunto de constantes que dependen de la geometría del campo electrostático originado por los ligandos. Este factor se denomina D y está dado por:

$$D = \frac{35 z e^2}{4 a^2}$$

donde ze es la carga del anión y a es la longitud de enlace metal–ligando. El segundo factor surge de la integración sobre la distancia electrón–núcleo y tiene el mismo valor para todos los orbitales d . Este factor, denominado q , está dado por:

$$q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$$

donde $\langle r^4 \rangle$ es el promedio de la distancia electrón–núcleo elevada a la cuarta potencia. El último factor depende de la orientación del orbital en el espacio y es distinto para cada orbital d . Para expresar la energía de los orbitales d en un entorno de geometría determinada se puede emplear como unidad de energía al producto Dq . Por ejemplo, para los orbitales d en un entorno octaédrico, la energía de cada uno de ellos en estas unidades resulta:

$$\begin{aligned} E(d_z^2) &= 6 Dq = E(d_{x^2-y^2}) \\ E(d_{xy}) &= -4 Dq = E(d_{yz}) = E(d_{xz}) \end{aligned}$$

con lo que resulta una diferencia entre los orbitales de mayor y los de menor energía igual a $10Dq$.

11.5.2 Efecto Jahn-Teller en complejos octaédricos

Cuando se discutió la energía de estabilización del campo cristalino se mencionó que para ciertos iones con capas electrónicas d incompletas, el entorno octaédrico regular es necesariamente inestable. Este efecto conduce a una distorsión conocida como *efecto Jahn-Teller*. Esto que parece una contradicción no lo es puesto que si se observan en detalle estos casos se encuentra que la distribución de electrones no es esféricamente simétrica.

El análisis de un caso concreto puede ayudar a clarificar este concepto. Para ello consideremos el ión Cu^{2+} en un entorno octaédrico. La configuración electrónica de este ión que es $(t_{2g})^6(e_g)^3$ origina, en un entorno octaédrico, un estado fundamental doblemente degenerado puesto que son posibles dos distribuciones de los electrones; $e_g: (d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$, y $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$.

Supongamos que se coloca el ión con la primera configuración en el entorno octaédrico regular. Se sabe que un ión d^{10} es esférico pero el que consideramos ahora ha perdido un electrón del orbital $d_{x^2-y^2}$. Puesto que este orbital está dirigido a lo largo de las direcciones de enlace en el plano xy y no presenta densidad electrónica fuera de este plano, resulta natural pensar que, si no está ocupado, los ligandos del plano xy estén más fuertemente atraídos hacia el ión central que los ligandos que se encuentran sobre el eje z .

Dicho en otros términos, la pérdida de un electrón genera un ión carente de simetría esférica y queda menos protegido según las direcciones de los ejes x e y que en la dirección del eje z . El resultado es que los ligandos ubicados en el plano xy se aproximan más al ión central y el complejo resulta distorsionado con respecto al poliedro regular.

La consecuencia de esta atracción asimétrica es que las distancias de equilibrio entre los ligandos y el ión central son menores para los ligandos situados en el plano xy que para los que están fuera de él.

Si se supone que el electrón perdido proviene del orbital d_z^2 es de esperar un efecto opuesto, es decir, la geometría se distorsiona de manera que las distancias entre el ión central y los ligandos que se encuentran en el plano xy serán mayores

que para los ligandos fuera de este plano. Lamentablemente esta teoría no permite decir cuál de las dos distorsiones es la más favorable y en principio, cálculos más precisos no conducen a una prueba concluyente. El hecho experimental indiscutible es que siempre se ha encontrado, con una sola excepción, la distorsión que conduce a la formación de cuatro enlaces cortos y dos largos (primer caso discutido).

Otras consideraciones llevan a poder afirmar que para iones con número impar de electrones en los orbitales e_g se espera una distorsión que lleve a la formación de cuatro enlaces cortos y dos más largos. En la tabla siguiente se muestran algunos ejemplos:

d^n	configuración	ión	spin
d^4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	Cr^{2+} , Mn^{3+}	alto
d^7	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	Co^{2+} , Ni^{3+}	bajo
d^9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	Cu^{2+} , Ag^{2+}	--

Es interesante señalar que los complejos cuadrados planos pueden ser considerados como un caso límite de distorsión en el cual los ligandos más débilmente unidos, ubicados en la dirección del eje z, se han perdido por completo.

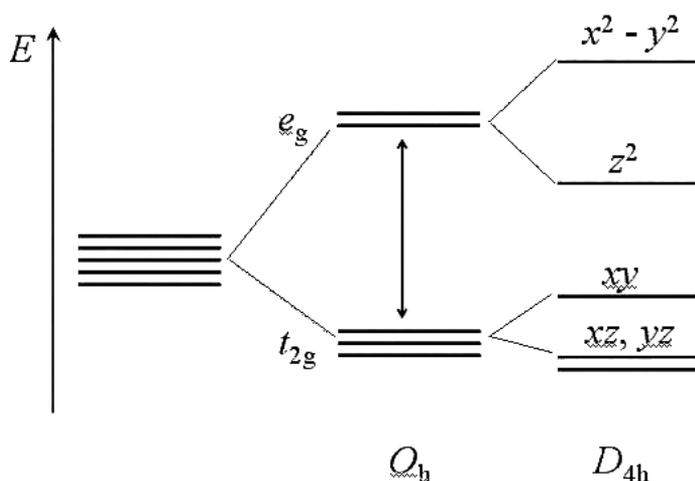


FIGURA 11-14: esquema que muestra la distribución de orbitales para el desdoblamiento cuadrado plano (D_{4h}), respecto del octaédrico (O_h)

Para todos los iones, para los cuales se puede predecir la existencia de la distorsión aplicando el modelo analizado aquí, se ha encontrado experimentalmente que muestran la geometría octaédrica distorsionada o la configuración plana. Es evidente que algún mecanismo vinculado a la configuración electrónica del ión metálico está operando y no se trata de una elección arbitraria de ejemplos. Más aún, se conoce que todos los fluoruros de los iones Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} presentan la estructura cristalina del rutilo (TiO_2), mientras que los fluoruros de Cr^{2+} y Cu^{2+} presentan esta misma estructura pero distorsionada tal como hemos explicado. En la Figura 11-15 se muestra la estructura tipo de rutilo.

Nuevamente, sobre la base de los argumentos cualitativos presentados, es posible predecir que no habrá distorsiones en los complejos de iones d^3 , d^5 y d^8 , de spin alto, y en los d^6 de spin bajo. De hecho, experimentalmente no se ha encontrado ningún ejemplo que contradiga esta conclusión. Finalmente resta considerar los iones d^1 , d^2 , d^6 y d^7 de spin alto, y los iones d^4 y d^5 de spin bajo, que presentan orbitales t_{2g} que no están ni totalmente llenos ni hay un electrón por cada orbital (semiocupados). Debido a que los orbitales t_{2g} interactúan menos con los ligandos, es de esperar que las distorsiones causadas por la existencia de estados degenerados sean mucho menos pronunciadas.

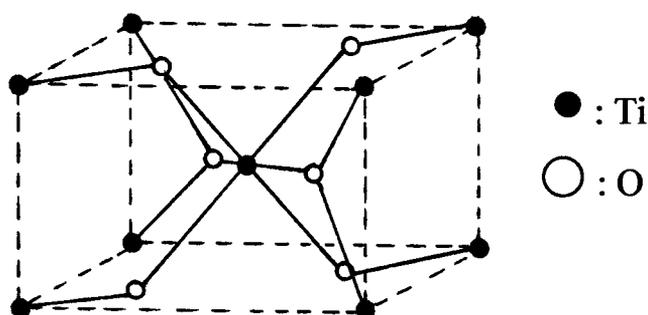


FIGURA 11-15: Estructura del rutilo (TiO_2) que es considerada como una de las estructuras cristalinas típicas.

Las distorsiones en los complejos tetraédricos son mucho menos importantes y por lo tanto no serán tratadas aquí y solamente diremos que se esperan geometrías distorsionadas para los iones d^3 , d^4 , d^8 y d^9 de spin alto.

11.6 Diagramas de energía y espectros de compuestos complejos

Tal vez el mayor logro de la teoría del campo cristalino fue lograr explicar los espectros de absorción y emisión de los compuestos complejos, es decir, logró explicar los colores de estos compuestos. En la tabla siguiente se indican los colores de los hexaaco complejos de algunos iones de metales de transición.

Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
púrpura	verde	violeta	rosa	violeta	verde pálido	amarillo	rosa	verde	azul

Como consecuencia de la separación de los niveles de energía por efecto del campo cristalino y teniendo en cuenta que esta separación es pequeña, las transiciones electrónicas de un nivel a otro implican pequeñas cantidades de energía. La diferencia de energía es tan pequeña que la excitación de un electrón puede lograrse por la absorción de luz de longitud de onda correspondiente a la zona visible del espectro electromagnético.

Un cálculo simple permite calcular el valor aproximado de la separación de los orbitales producida por el campo cristalino a partir del espectro de absorción de un complejo en solución. En efecto, si un compuesto presenta una banda de

absorción a una longitud de onda λ la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la transición electrónica está dada por:

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

donde h es la constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-27}$ erg.s) y c es la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s). Esta diferencia de energía es una medida de la separación de los orbitales d en el complejo. Por ejemplo, el ión $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presenta una banda de absorción a 5000 \AA lo que produce, reemplazando en la ecuación anterior, un valor para la diferencia de energía de 238.3 kJ/mol . Este valor de energía resulta comparable con la energía de muchos enlaces, sin embargo es despreciable frente a la energía de hidratación de este mismo ión (4293 kJ/mol).

Para dar una explicación cualitativa un poco más detallada debemos analizar los niveles de energía de los complejos. Comenzaremos con la descripción para los complejos de spin alto. En la Figura 11-16 se muestra cómo cambian las energías de los niveles e_g y t_{2g} en función del valor de Δ . Para aplicar estos diagramas a un complejo determinado, se debe en primer lugar conocer el valor de Δ ; una vez determinado éste se ubica en el diagrama el valor correspondiente y se obtienen los niveles de energía para dicho complejo. Como los valores de Δ no varían en forma continua sino que son discretos, las líneas con las que se unen los respectivos puntos son solamente orientativas y no significa que hallaremos un ligando para cada uno de los infinitos puntos que componen las líneas dibujadas.

Tal como se muestra en la Figura 11-16, los diagramas de niveles para los iones d^1 y d^9 son similares excepto por el hecho que están invertidos. En el caso del ión d^9 el nivel inferior corresponde a la configuración $(t_{2g})^6(e_g)^3$ y el superior a la configuración $(t_{2g})^5(e_g)^4$. Es decir que en el primer caso hay una vacante en el orbital e_g y en la otra configuración dicha vacante se encuentra en el orbital t_{2g} . Los símbolos que aparecen a la izquierda (2D) representan los estados fundamentales de los iones libres, es decir, en ausencia del campo cristalino.

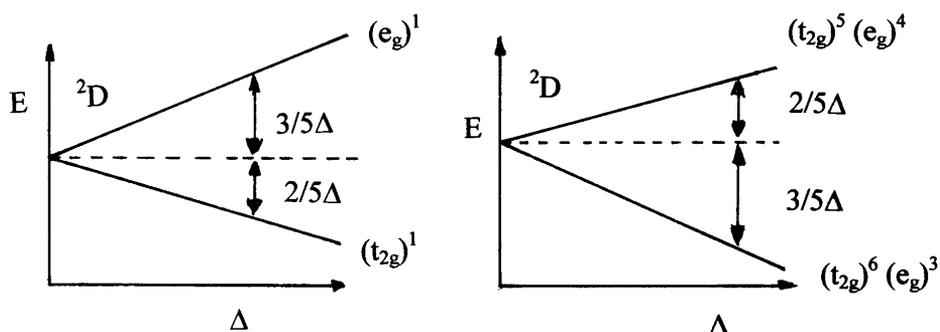


FIGURA 11-16: Variación de las energías de los niveles e_g y t_{2g} para un ión d^1 (izquierda) y uno d^9 (derecha).

Cuando el ión en estudio tiene más de uno y menos de nueve electrones d los diagramas de niveles de energía son mucho más complejos y su estudio sólo puede llevarse a cabo a través de cálculos mecánico-cuánticos que se encuentran fuera de los alcances de este libro.

En la Figura 11-17 se muestran los niveles de energía para el ión Ni^{2+} en un complejo de simetría octaédrica. Utilizando la notación desarrollada por los espectroscopistas se observa que el estado fundamental de este ión es el que se indica como 3F y los estados excitados son los: 1D , 3P y 1G . Las energías de cada uno de estos estados se obtiene del análisis de los espectros atómicos.

Cuando la intensidad del campo cristalino crece a partir del cero (ión libre de los ligandos) algunos niveles se desdoblán en una serie de componentes de manera análoga a lo que se indicó para los iones d^1 y d^9 . En general, en campos cristalinos débiles a moderados, la energía de los estados no varía linealmente con la intensidad del campo, sin embargo, para campos importantes, dicha variación es lineal.

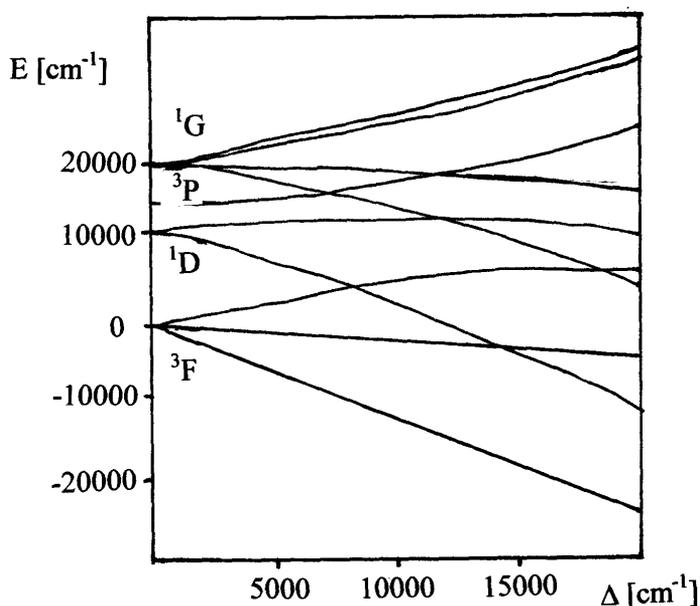


FIGURA 11-17: Niveles de energía para el ión Ni^{2+} en un complejo de simetría octaédrica.

Estos hechos se pueden explicar si se considera que los estados del átomo libre están determinados, entre otros factores, por las interacciones entre los electrones d . Cuando el ión se encuentra sometido a un campo cristalino de creciente intensidad estas interacciones son cada vez menos importantes pudiéndose llegar a la situación de ser despreciables. Estas interacciones ocasionan los cruzamientos de los niveles que se muestran en la Figura 11-17. Por este motivo, los diagramas de niveles mostrados pueden considerarse exactos en sus extremos (ión libre e ión en campo cristalino muy fuerte).

En la Figura 11-18 se muestran los diagramas de niveles para la configuración d^7 en los entornos octaédricos y tetraédricos. Estos niveles son los responsables de las principales características de absorción óptica de los complejos que contienen iones de este tipo.

El diagrama de niveles para los iones d^5 tiene un interés especial por dos razones. Primero, la energía del estado normal no es prácticamente afectada por el campo cristalino ya que si los electrones deben permanecer desapareados forzosamente debe haber tres electrones en orbitales t_{2g} y dos en orbitales e_g . En consecuencia la energía del campo cristalino será cero. La segunda característica de interés

consiste en que no existen otros estados que tengan el mismo número de electrones desapareados que el estado fundamental. Como se explicará más adelante, este hecho tiene importancia fundamental en la determinación de la naturaleza de los espectros electrónicos de los complejos de los iones Mn^{2+} e Fe^{3+} . En la Figura 11-19 se muestra este diagrama.

No es necesario analizar en detalle los niveles correspondientes a los iones del tipo d^2 , d^3 , d^4 y d^6 pues los estados de máxima multiplicidad de estas configuraciones se comportan exactamente igual que los de las configuraciones d^7 , d^8 , d^9 y d^1 respectivamente.

Lo mismo ocurre con los diagramas en un campo de simetría tetraédrica, puesto que el desdoblamiento es inverso al obtenido en un campo octaédrico, los diagramas de niveles de energía para un ión d^n en un campo tetraédrico serán iguales a los de un ión d^{10-n} en un campo octaédrico. De esta forma, el diagrama del ión Co^{2+} (d^7) en un entorno tetraédrico será igual al de un ión d^3 , que a su vez es similar al de un ión d^8 como el Ni^{2+} . Esto puede comprobarse comparando las figuras correspondientes que se presentaron más arriba.

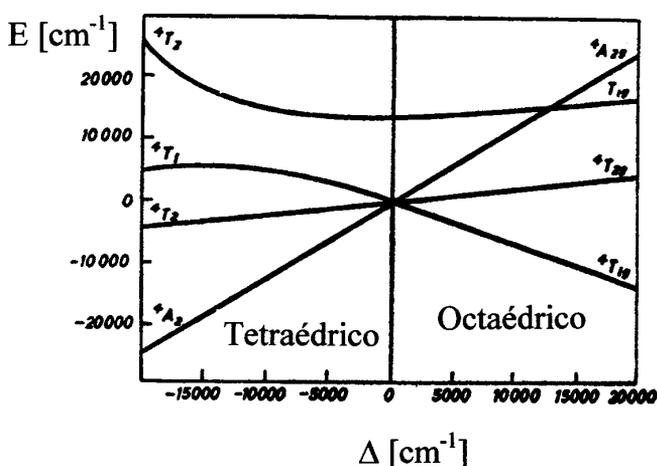


FIGURA 11-18: Diagrama de niveles de energía para un ión d^7 en los entornos octaédrico y tetraédrico.

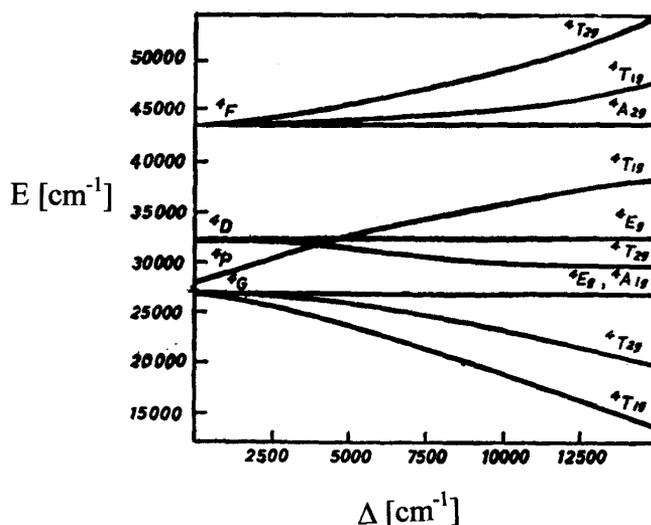


FIGURA 11-19: Diagrama de los niveles de energía para los iones Mn^{2+} y Fe^{3+} .

11.6.1 Algunas transiciones electrónicas

A continuación se expondrán algunas consideraciones concernientes a las transiciones electrónicas que no pueden ser deducidas aquí, por estar fuera de los objetivos planteados, y que, sin embargo, son importantes. Estas consideraciones se refieren fundamentalmente a las denominadas *reglas de selección* que determinan cuales son las transiciones electrónicas que producen absorción óptica.

Para un átomo libre, las transiciones entre niveles que implican un cambio en el número de electrones desapareados (*multiplicidad*) están prohibidas o conducen a absorción de muy baja intensidad. Otra regla de selección que es aún más importante, establece que también están prohibidas aquellas transiciones entre niveles de una misma capa; por ejemplo, no hay transiciones permitidas entre los distintos niveles d de una misma capa (igual número cuántico principal). Esta regla de selección es conocida como regla de selección de *Laporte*.

Si la regla de selección de Laporte fuera aplicable estrictamente a los iones presentes en los compuestos complejos, no debería haber ninguna transición permitida y por lo tanto no habría absorción óptica. Sin embargo, cuando el ión se encuentra sometido a los efectos del campo cristalino esta regla puede ser violada y haber una efectiva absorción óptica. Las razones de esta violación de la regla de Laporte son, en principio dos pero ambas se vinculan a la ubicación del átomo o ión central en el centro de simetría del entorno que lo rodea. Sin entrar en mayores detalles se puede decir que si el átomo o ión central no está en el centro de simetría es posible que exista un cierto grado de mezcla de los orbitales d y p con lo cual pierden sus características normales y la regla de Laporte ya no se les aplica. Estas transiciones, sin embargo, deben conducir a una absorción débil (bandas de muy baja intensidad).

Las consecuencias más importantes son que en los complejos octaédricos, las transiciones entre niveles d (denominadas *transiciones d-d*) deben ser débiles y que las transiciones que violan la regla de selección de la multiplicidad (*transiciones de spin prohibido*) deben ser más débiles aún que las que no violan esta regla. Por otro lado, en los complejos de simetría tetraédrica, el átomo o ión central no está en el centro de simetría de su entorno y por lo tanto es de esperar que las transiciones d-d sean más intensas aunque siempre más débiles que los tránsitos permitidos.

Sobre la base de estas consideraciones cualitativas es de esperar que los espectros de absorción de los complejos típicos estén constituidos por una serie de bandas débiles a longitudes de onda larga. De hecho, los colores observados en los complejos de metales de transición, son fundamentalmente debidos a transiciones d-d y en algunos casos a otras transiciones entre las que se puede mencionar a las transiciones debidas a *la transferencia de carga* entre los ligandos y el átomo o ión central.

11. 6.2 Espectros de los complejos de spin alto

En la Figura 11-20 se muestra el espectro de absorción del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en el cual se observan bandas de absorción localizadas en 8500, 13500 y 25300 cm^{-1} .

Para saber si este espectro está de acuerdo con el diagrama de niveles de energía que se mostró anteriormente, ver Figura 11-17, se debe verificar si existe algún valor de Δ para el cual aparezcan tres transiciones electrónicas. En efecto, si se toma $\Delta = 8500$ para fijar la banda más baja, las restantes bandas de absorción,

correspondientes a transiciones de spin permitido, deben aparecer a 14000 y 27000 cm^{-1} en total acuerdo con los resultados experimentales. El espectro también muestra otras bandas más débiles que se atribuyen a transiciones de spin prohibido.

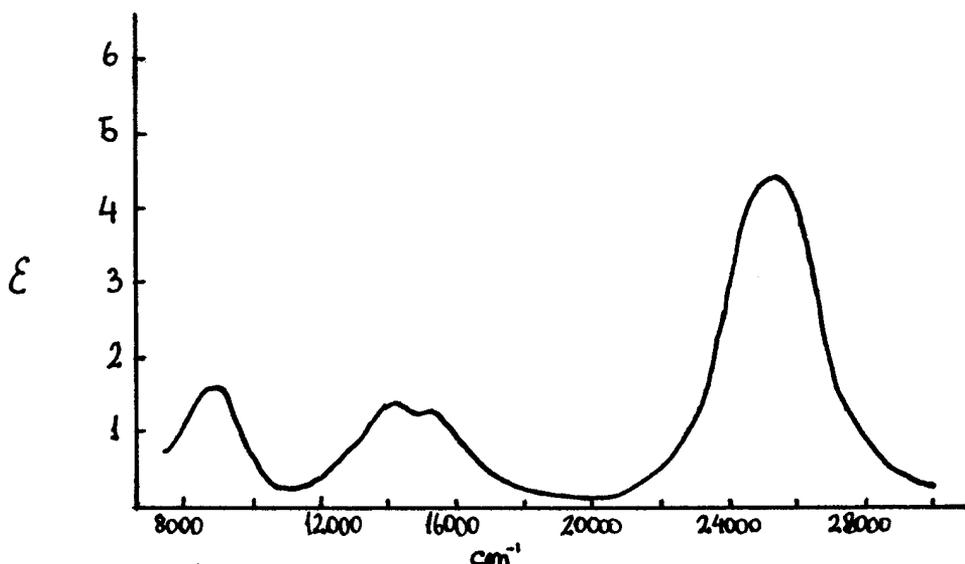


FIGURA 11-20: Espectro de absorción del ión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Las abscisas se expresan en número de onda.

El mejor sistema para estudiar las bandas de spin prohibido es el ión Mn^{2+} ya que este ión no presenta transiciones d-d de spin permitido y la primera banda debida a transferencia de carga está ubicada en el ultra violeta. De esta forma, se logra obtener este tipo de bandas sin interferencia de otras más intensas. En la Figura 11-21 se muestra el espectro del ión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

El número de bandas y su posición pueden deducirse del diagrama de niveles de energía, que se mostró anteriormente, si se toma $\Delta = 7800 \text{ cm}^{-1}$. Comparando este espectro con el que se muestra en la Figura 11-22, que corresponde al MnF_2 anhidro, se puede deducir que la estructura electrónica del ión Mn^{2+} en el ión discreto $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y en el fluoruro anhidro son muy similares.

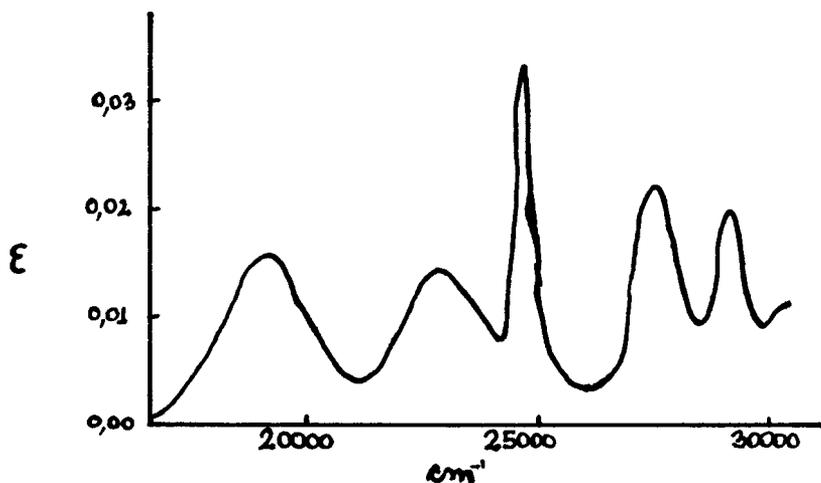


FIGURA 11-21: Espectro del ión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

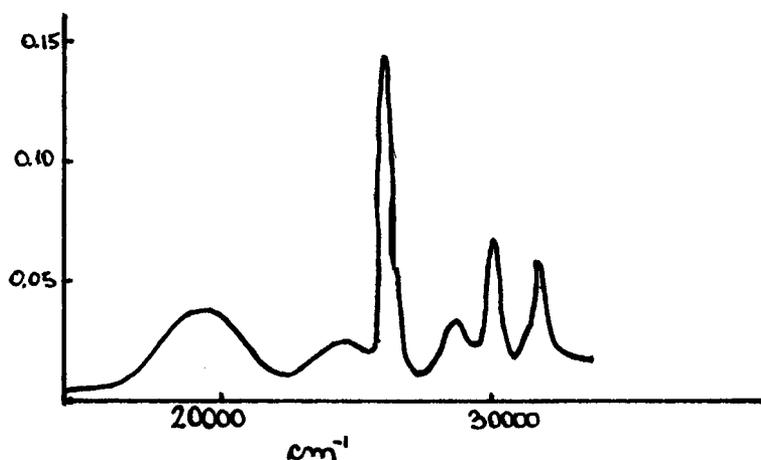


FIGURA 11-22: Espectro de absorción del MnF_2 anhidro.

El uso combinado de los diagramas de niveles de energía con la serie espectroquímica permiten explicar los aspectos más salientes de los espectros de absorción de los iones de los metales de transición. Por ejemplo el cambio desde el color azul pálido del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y sus disoluciones, al azul-violeta mucho más intenso de las soluciones cúpricas amoniacales y de las sales aminocúpricas, se debe al aumento del campo cristalino producto de reemplazar H_2O por NH_3 en la esfera de coordinación. Por otro lado, el CuSO_4 anhidro es incoloro ya que los iones sulfato producen un campo cristalino de tan baja intensidad que la banda de absorción d-d cae en la zona del infrarrojo. El color púrpura de ciertos vidrios de níquel contrasta con el verde pálido de la mayor parte de los compuestos de Ni^{2+} coordinado con oxígeno, debido a la poco frecuente existencia de iones níquel coordinados tetraédricamente.

11. 7 Isomería en los compuestos complejos

Se denominan isómeros a las moléculas o iones que poseen la misma composición química pero difieren en su estructura. Generalmente las diferencias estructurales se mantienen aún en solución. Los isómeros no son simplemente diferentes estructuras cristalinas sino que la diferencia es mucho más profunda llegando a mostrar comportamientos químicos muy diferentes. Esto es particularmente notable en moléculas orgánicas que participan en muchos procesos biológicos donde solamente un isómero es capaz de realizar el proceso en cuestión.

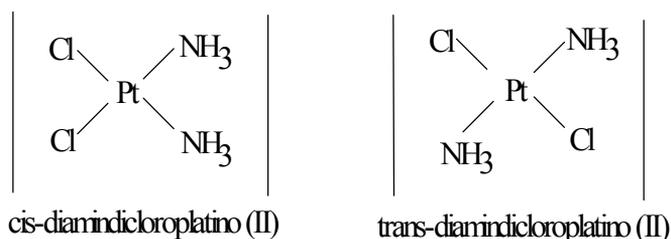
Los compuestos complejos pueden presentar distintos tipos de isomería siendo las más importantes la *isomería geométrica* y la *isomería óptica*. Un hecho que debe destacarse es que los isómeros se observan en aquellos complejos que reaccionan lentamente pues los que lo hacen rápidamente se reagrupan para dar solamente el isómero más estable.

11.7.1 Isomería geométrica

La isomería geométrica es dependiente de la posición relativa de los ligandos en torno al átomo o ión central. Cuando los ligandos se ubican en posiciones vecinas se obtiene la configuración *cis*, cuando se ubican en posiciones opuestas se logra

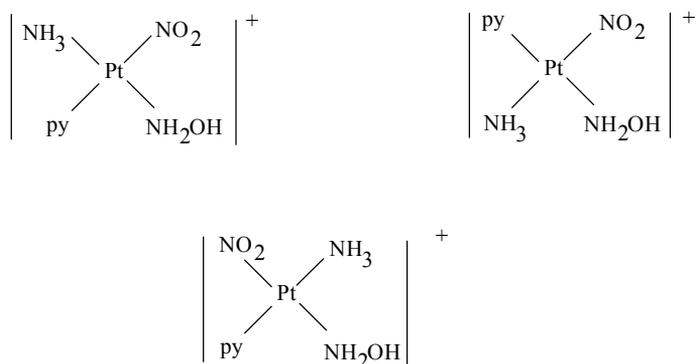
la configuración trans. Este tipo de isomería se conoce como *isomería cis-trans* y no es posible en los complejos con números de coordinación 2 y 3 ni en complejos tetraédricos dado que en estos sistemas las posiciones son todas adyacentes entre sí o equivalentes. La isomería cis-trans es, sin embargo, muy común en complejos cuadrados planos y complejos de simetría octaédrica.

Los complejos de platino (II) son muy estables y reaccionan lentamente por lo que es posible observar los distintos isómeros. Muchos de estos complejos son cuadrados planos siendo el más conocido el $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. En la figura se muestran los dos isómeros cis y trans:



Los isómeros pueden ser identificados y determinada su estructura mediante difracción de rayos-X y por su comportamiento químico. En el caso del platino se conocen numerosos compuestos del tipo cis y trans con fórmulas $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$, $[\text{PtABX}_2]$ y $[\text{PtA}_2\text{XY}]$ en donde A y B son ligandos neutros como el amoníaco y la piridina; X e Y son ligandos aniónicos como el cloruro, bromuro, yoduro, nitrito y tiocianato.

Se conocen algunos compuestos de platino que contienen los cuatro ligandos diferentes $[\text{PtABCD}]$. Si se tiene en cuenta que cualquiera de estos grupos puede estar en posición cis o trans respecto del ligando B, debe haber tres isómeros diferentes. El primer compuesto de este tipo que fue sintetizado fue el catión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})\text{py}(\text{NO}_2)]^+$ que posee las estructuras:



ión hidroxilnitrosilaminpiridinplatino (II)

Para nombrar estos isómeros y poder distinguirlos es corriente escribir la fórmula encerrando entre paréntesis especiales ($\langle \rangle$) los ligandos que se encuentran en posición trans; por ejemplo, si se escribe $[\text{Pt}\langle\text{AB}\rangle\langle\text{CD}\rangle]$ significa que A y B están en posiciones trans y por lo tanto C y D también deben estarlo; el nombre se construye de la misma forma que hemos visto anteriormente pero con la salvedad

de que se antepone el prefijo trans que implica que los dos ligandos nombrados en primer término están en posiciones trans.

En los complejos cuadrados que contienen ligandos bidentados asimétricos también presentan isomería cis - trans. Por ejemplo, el ión glicinato ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) se coordina con el platino (II) para formar los complejos cis y trans tal como se muestra en la Figura 11-23.

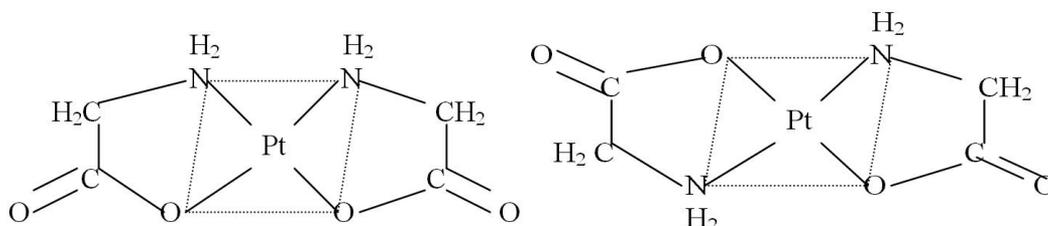


FIGURA 11-23: Estructura de los complejos cis y trans del Pt (II) con el ión glicinato como ligante.

No es necesario que los átomos de los ligandos unidos al platino sean diferentes, basta con que sean distintas las dos mitades del anillo que forma el quelato. Si bien la mayoría de los complejos de Pt (II) son cuadrados planos tal como hemos indicado, en el caso particular del ligando tetradentado “trien”, la configuración es tetraédrica ya que debido a impedimentos estéricos del ligando hacen más estable esta configuración sobre la cuadrada plana.

La isomería geométrica en los complejos octaédricos está ligada a la isomería de los complejos cuadrados planos. Entre los casos más conocidos de isómeros geométricos con simetría octaédrica se pueden mencionar las formas violeta (cis) y verde (trans) de los cationes del ión diclorotetraminocobalto (III) y cromo (III). Como ejemplo se muestra a continuación, en la Figura 11-24, la estructura del complejo de Cr:

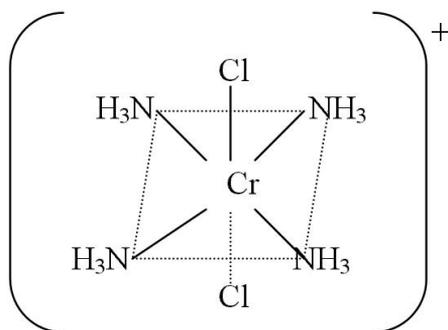


FIGURA 11-24: Estructura del complejo de Cr: ión diclorotetraminocromato (III).

Los complejos del tipo $[\text{MA}_3\text{X}_3]$ son bastante raros y presentan solamente dos isómeros. Un ejemplo lo constituye el compuesto $[\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$, cuyos isómeros tienen las estructuras que se muestran en la Figura 11-25.

Si los grupos iguales ocupan los vértices de una de las caras octaédricas el isómero que resulta es el cis, en caso contrario se obtiene el isómero trans. El número más grande de isómeros, 15, que podría esperarse obtener provendría de

un compuesto en el cual los seis ligandos fueran diferentes, sin embargo solamente se ha podido preparar un compuesto de estas características.

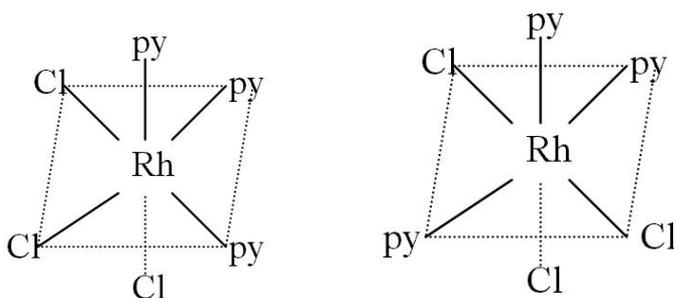


FIGURA 11-25: Estructuras de los isómeros del compuesto $[\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$

Al igual que para los complejos cuadrados planos, los ligandos bidentados asimétricos originan isómeros geométricos para los complejos de simetría octaédrica. En la Figura 11-26 se muestran los isómeros cis - trans del triglicinato de cromo (III).

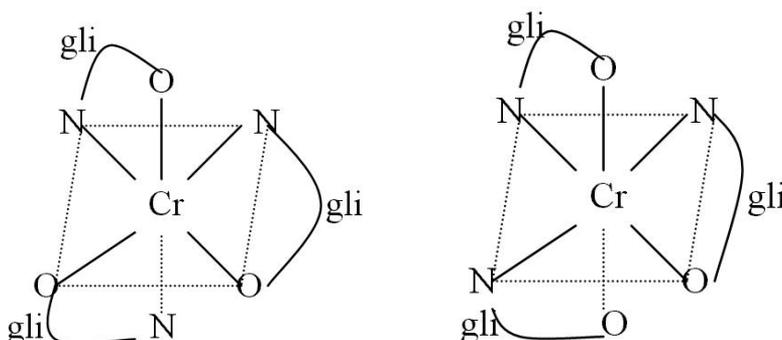


FIGURA 11-26: Estructuras de los isómeros cis - trans del triglicinato de cromo (III).

Ambos isómeros son también ópticamente activos, cuestión que se trata a continuación.

11.7.2 Isomería óptica

La isomería óptica es un hecho conocido desde hace mucho tiempo. Los trabajos de Luis Pasteur son los ejemplos clásicos en este tema. Sus trabajos referidos a la estructura del tartrato de sodio y amonio mostraron que existen dos isómeros y a través de un laborioso proceso que consistió en seleccionar los cristales a mano, fue capaz de separar los dos isómeros.

Las soluciones de los isómeros ópticos tienen la propiedad de hacer rotar el plano de la **luz polarizada** (luz que vibra en un solo plano) hacia la derecha o hacia la izquierda. Debido a esta propiedad los isómeros se denominan ópticamente activos o isómeros ópticos; y según roten el plano de la luz polarizada hacia la derecha o a la izquierda, reciben los nombres de dextro (d) y el otro levo (l) respectivamente. La magnitud de la rotación es la misma para ambos isómeros pero de sentido contrario.

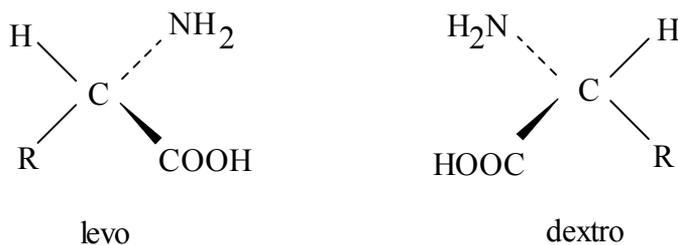
Si en una solución hay cantidades iguales de ambos isómeros el efecto de cada uno anula al del otro y el resultado es que la solución no muestra actividad óptica. A una mezcla de esta clase se la denomina **mezcla racémica**.

La propiedad que determina la existencia de actividad óptica en una molécula es la asimetría es decir la falta de simetría. Los isómeros ópticos están estructuralmente vinculados tal como lo están las manos (izquierda y derecha), los pies, guantes y zapatos. La diferencia entre ambas es que una es la imagen especular de la otra, es decir la imagen vista en un espejo de un objeto cualquiera. En los casos en que el objeto presenta un elevado grado de simetría, ambas imágenes son iguales e indistinguibles, mientras que en los casos de falta de simetría, ambas imágenes ya no son iguales. Una molécula o ión que no posea un plano de simetría debe necesariamente ser ópticamente activo. Otra forma de ver si dos moléculas son isómeros ópticos se basa en una prueba sencilla que consiste en tratar de superponer ambas estructuras por medio de rotaciones pero sin sacar ninguna de las moléculas del plano. Si ambas estructuras son superponibles no son isómeros ópticos y en realidad se trata de la misma molécula; por el contrario, si no hay rotación o combinación de rotaciones que permitan la superposición entonces se trata de dos isómeros.

Los isómeros d y l de un compuesto se denominan **enantiomorfos** o **enantiómeros** que significa formas opuestas. En general poseen propiedades físicas y químicas idénticas, aunque tal como se dijo antes, algunos procesos biológicos solamente son posibles con uno de los isómeros; también se sabe que determinados compuestos sintetizados por los organismos vivos solamente lo son en una sola forma. Esto es debido a la presencia de zonas de reacción asimétricas en los sistemas biológicos.

Para determinar el poder rotatorio de un compuesto se utiliza un instrumento óptico denominado **polarímetro**. Debido a que los enantiómeros son muy parecidos y a que la mayoría de las reacciones de síntesis no son estereoespecíficas, se producen ambos isómeros en iguales cantidades y las técnicas para su separación no son simples. Al proceso de separar los enantiómeros de una mezcla se lo denomina **resolución** de la mezcla. El procedimiento inverso recibe el nombre de **racemización**.

El ejemplo más simple de molécula asimétrica lo podemos encontrar en un compuesto de carbono en el cual este átomo está rodeado por cuatro átomos o grupos diferentes. En la Química Orgánica abundan ejemplos de esta situación. Como ejemplo se muestran las dos estructuras siguientes que corresponden a un aminoácido:



R representa una cadena hidrocarbonada cualquiera.

Los complejos tetraédricos son generalmente muy reactivos de modo que resulta muy difícil separar los isómeros. También es posible resolver en dos formas ópticamente activas los complejos que contienen dos grupos ligandos bidentados.

Por ejemplo los enantiómeros del bis(benzoilacetato)berilio(II) cuyas estructuras se muestran en la Figura 11-27.

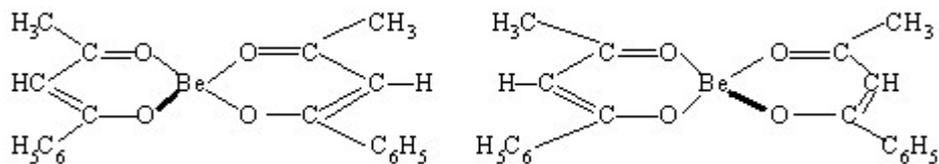


FIGURA 11-27: Estructuras de los enantiómeros del bis(benzoilacetato) berilio(II).

Se debe hacer notar que para que exista actividad óptica, no es necesario que existan cuatro grupos diferentes alrededor del átomo central; el único requisito es que la molécula tenga una imagen especular no superponible. Los complejos cuadrados planos rara vez presentan actividad óptica pues en general el plano de la molécula es un plano de simetría. Como situación opuesta a lo que ocurre en los complejos tetraédricos, los compuestos con número de coordinación seis ofrecen muchos ejemplos de isómeros ópticamente activos. Por ejemplo, es muy común la existencia de actividad óptica en complejos del tipo $[M(A-A)_3]^{3-}$, donde A-A representa un ligando bidentado. En la Figura 11-28 se muestran como ejemplo de este caso los isómeros del ión trioxalatocromato (III).

El hecho que este tipo de complejos presenten actividad óptica también puede considerarse como una prueba adicional de que tienen simetría octaédrica pues ni un prisma trigonal ni una estructura plana podrían presentarla.

Otro tipo de compuestos que da lugar a la existencia de actividad óptica son los del tipo $[M(A-A)_2X_2]$. En la Figura 11-29 se muestran como ejemplo los isómeros del ión diclorobisetilendiaminarodio (III).

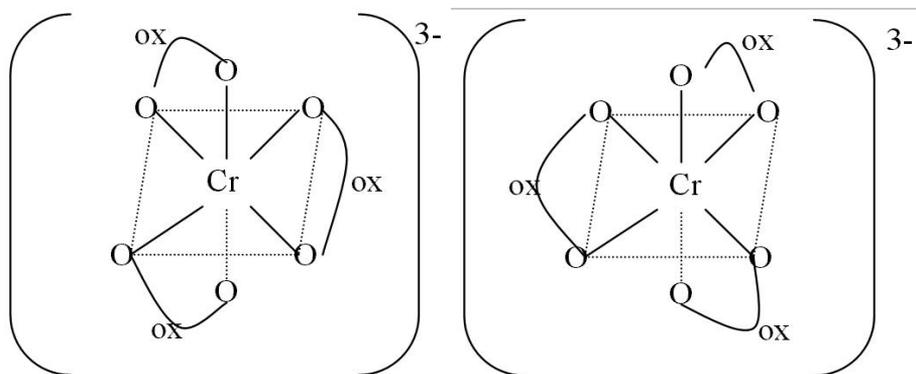


FIGURA 11-28: Estructura de los isómeros del ión trioxalatocromato (III).

Es importante destacar que el isómero trans presenta un plano de simetría y no puede, por lo tanto, ser resuelto en dos isómeros ópticamente activos.

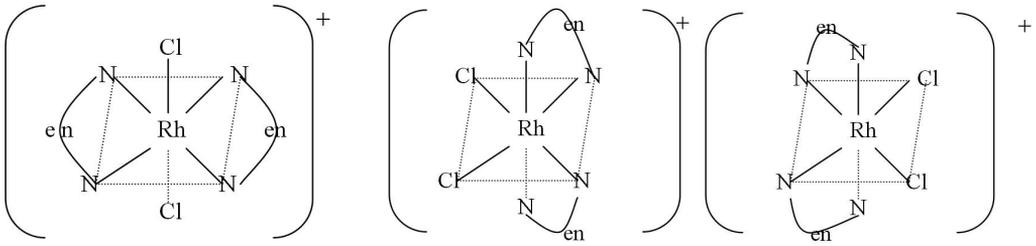


FIGURA 11-29: Estructura de los isómeros del ión diclorobis(etilendiamin)rodio (III). Forma trans (izquierda); forma dextro-cis (centro) y forma levo-cis (derecha).

Como prueba irrefutable de la existencia del isómero cis se puede tomar la actividad óptica de la solución. Los compuestos que se muestran a continuación, Figura 11-30, fueron sintetizados y empleados para demostrar la estructura cis-cis de este complejo.

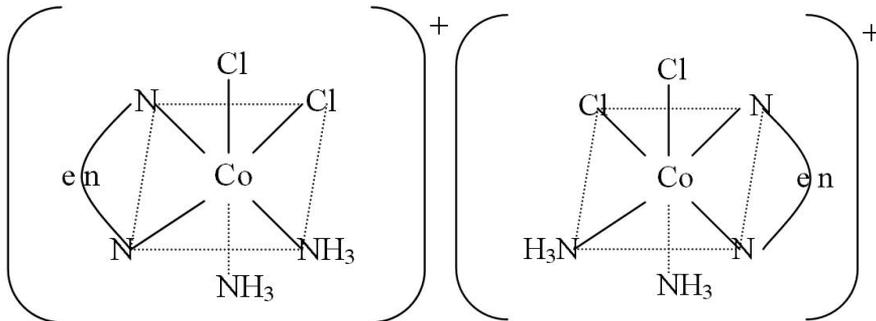


FIGURA 11-30: Estructura de los isómeros ópticos del dicloro(etilendiamino)diaminocobalto (III); forma dextro (izquierda) y forma levo (derecha).

La presencia de ligandos multidentados en los complejos metálicos también puede dar lugar a la isomería óptica. Uno de los ejemplos es el que se muestra a continuación, Figura 11-31, mediante el complejo de cobalto con EDTA.

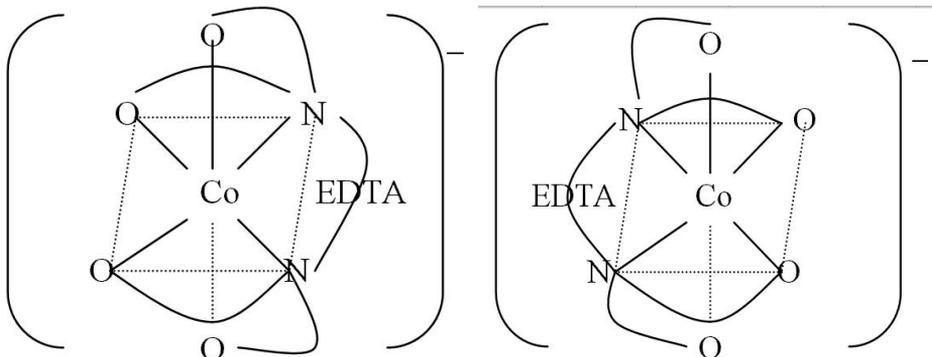


FIGURA 11-31: Isómeros ópticos del complejo [Co(EDTA)]⁻; forma dextro (izquierda) y forma levo (derecha).

Es importante señalar que en ninguno de los ejemplos anteriores la actividad óptica se debe a la presencia de seis grupos diferentes alrededor del átomo central.

Si el átomo central estuviera coordinado a seis grupos diferentes, tal como se dijo antes, debieran existir 15 isómeros geométricos y cada uno debiera ser también ópticamente activo.

Finalmente es necesario indicar la longitud de onda a la cual fue hecha la determinación cuando se hace mención a que un compuesto es *levo* o *dextro* debido a que esta propiedad depende de la longitud de onda. En efecto, cada isómero puede desviar el plano de la luz polarizada en un sentido en un cierto rango de longitudes de onda y fuera de él producir el efecto contrario.

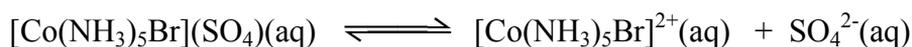
11.7.3 Otros tipos de isomería

Además de la isomería óptica y geométrica se conocen otros tipos de isomería en los compuestos complejos.

Entre estos tipos de isomería podemos citar los siguientes: isomería de *coordinación*; de *iónización* y de *enlace*.

La isomería de coordinación aparece en los compuestos que contienen a la vez complejos catiónicos y aniónicos siempre que sea posible formar dos combinaciones diferentes. Las fórmulas generales de estos compuestos son: $[MA_n][M'X_m]$ y $[M'A_m][MX_n]$. Como ejemplos se pueden mencionar: $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$ y $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$.

El término isomería de iónización se emplea para describir isómeros que producen iones diferentes cuando se hallan en solución. Por ejemplo el $[Co(NH_3)_5Br](SO_4)$ es de color púrpura mientras que el $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ es rojo. Estos compuestos constituyen el ejemplo clásico de este tipo de isomería, el primero de ellos produce, en solución, iones sulfato mientras que el segundo da iones bromuro. Esto se muestra en las reacciones siguientes:



Otros ejemplos de este tipo de isomería se encuentran en compuestos en los cuales las moléculas de agua de hidratación son reemplazadas parcialmente por otros ligandos.

La isomería de enlace se produce cuando un ligando monodentado puede coordinarse a través de dos átomos distintos con el átomo central. El caso típico de esta situación está dado por los compuestos de Co (III) con el nitrito como ligante. De hecho, el ligando puede estar unido al Co por el nitrógeno (Co-NO₂) con lo cual se obtiene el nitro compuesto; o a través del oxígeno (Co-ONO) con lo cual se tiene el nitrito compuesto. Los nitrito complejos del Co (III) son inestables y se reordenan para producir los nitro complejos que, obviamente, son más estables.

11. 8 Reacciones generales de los compuestos complejos

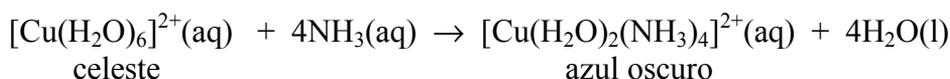
En este punto se presentan las principales reacciones en las que participan compuestos de coordinación en los que no hay un enlace metal-ligando. No se tratarán dos tipos de reacciones que involucran a los carbonilos metálicos y compuestos organometálicos. Tampoco se discutirán los métodos para obtener distintos tipos de isómeros pues este aspecto escapa a los objetivos de la obra.

Los compuestos del grupo que trataremos aquí presentan en general propiedades salinas y son, por lo tanto, solubles en solventes polares.

11. 8.1 Síntesis de compuestos complejos

Para la preparación de los complejos metálicos existe un gran número de métodos entre los cuales se elige uno que sea aplicable a la sustancia que se desea sintetizar. Es importante aclarar que no todos los métodos son aplicables a todos los compuestos. El primer paso consiste en la selección de un método que permita obtener el compuesto deseado con un rendimiento adecuado y que también permita su separación lo más sencilla posible de la mezcla de reacción. Para los complejos del tipo que nos ocupa aquí el método de separación más común es la cristalización y purificación posterior por recristalización desde solventes adecuados.

El método más frecuentemente utilizado para la síntesis de complejos en solución acuosa consiste en la reacción de sustitución de ligandos en solución acuosa. El método consiste en hacer reaccionar, en solución acuosa, una sal de un metal con los agentes complejantes o ligandos. Por ejemplo, el complejo sulfato de tetraamincobre (II) se prepara con facilidad a partir de una solución acuosa de sulfato de cobre (II) y solución saturada de amoníaco. Cuando se produce la reacción la solución cambia de color celeste a azul profundo característico del complejo. Esta reacción se representa mediante la ecuación siguiente:

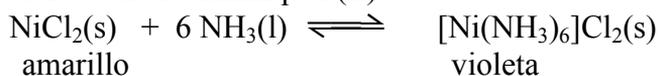


A temperatura ambiente las moléculas de agua de la esfera de coordinación son reemplazadas en forma instantánea por las de amoníaco. El paso siguiente consiste en producir la cristalización de la sal deseada del complejo.

La sustitución de los ligandos de la esfera de coordinación por otros no siempre es tan simple como en el ejemplo que mostramos, algunas veces se requieren condiciones más enérgicas para lograr que un ligando desplace a otro. Resulta evidente que este tipo de complejos son los más fáciles de preparar pues se busca el reemplazo total de los ligandos por otros. En principio es posible obtener complejos con un grado de sustitución menor pues se sabe que estas reacciones proceden en etapas; sin embargo, en la práctica esto suele ser difícil pues la separación de estos complejos intermedios no es sencilla.

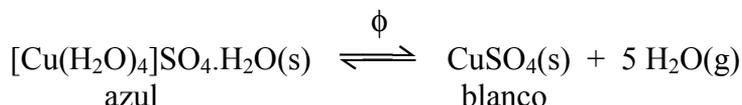
Estas reacciones pueden ser realizadas en otros solventes y en algunos casos no queda otra posibilidad como por ejemplo si el ión metálico tiene una afinidad muy grande por el agua o el ligando que se desea introducir es insoluble en agua.

Es posible preparar complejos metálicos por reacción directa entre una sal anhidra y el grupo ligante en estado líquido que actúa como solvente. Como ejemplo podemos mencionar la preparación de amino complejos metálicos por reacción de una sal del metal con amoníaco líquido. El método consiste en disolver la sal en el amoníaco líquido y luego evaporar el exceso de líquido como en el caso del cloruro de hexaaminníquel (II):



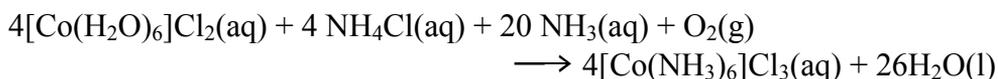
En algunos casos este método es necesario pues el ión metálico forma hidróxidos insolubles cuando se agrega a una solución acuosa el amoníaco.

Otro de los métodos utilizados en la preparación de complejos consiste en la descomposición térmica de complejos sólidos. Cuando un compuesto de coordinación es calentado, a determinada temperatura se produce la pérdida de ligandos que son reemplazados en la esfera de coordinación por los aniones que forman la sal con el complejo. Como ejemplo podemos citar el caso del sulfato de cobre (II) que pierde el agua que contiene por calentamiento según la reacción siguiente:

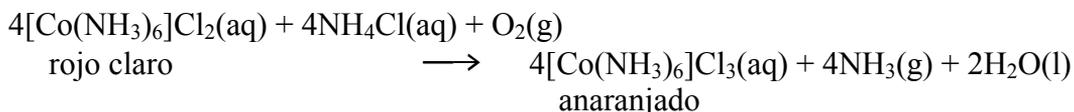
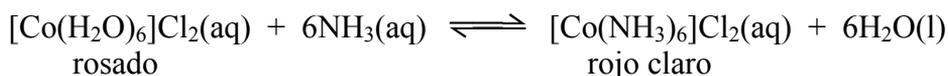


El cambio de color se debe al reemplazo de las moléculas de agua por los aniones sulfato. Otro ejemplo de este tipo de reacción lo constituye el caso de las tintas invisibles (complejos de cobalto) que se describen en el Capítulo 12.

En muchos casos, la preparación de un complejo implica la realización de reacciones de oxidoreducción (redox). Un caso típico lo constituyen los complejos de cobalto (III) que se preparan casi exclusivamente a partir de sales de cobalto (II). Tal como se verá en el Capítulo 12 cuando se discutan las propiedades del cobalto, el estado de oxidación (III) no es estable en solución a menos que se halle complejado con determinados ligantes. Una ventaja de utilizar el cobalto (II) como punto de partida radica en el hecho que las reacciones de sustitución en sus complejos ocurren rápidamente mientras que para los complejos de cobalto (III) el proceso suele ser mucho más lento. Como ejemplo podemos mostrar la reacción de obtención del cloruro de hexaamincobalto (III) a partir del cloruro de hexaacuocobalto (II).



Esta reacción ocurre con la formación, en primer lugar del ión hexamincobalto (II) que luego es oxidado. Ambas etapas se pueden representar mediante las reacciones siguientes:



En los ejemplos que vimos, el oxidante utilizado es el oxígeno del aire; en general no se utiliza otro agente oxidante pues implica el agregado de iones que finalmente complican la etapa de purificación del complejo obtenido. Además del oxígeno pueden utilizarse como agentes oxidantes el peróxido de hidrógeno y el óxido de plomo (IV) pues no introducen iones extraños en la mezcla de reacción. El óxido de plomo (IV) siempre produce sales de plomo (II) que son insolubles y fácilmente separables por filtración.

Si bien no es un método muy aplicado, es posible la síntesis de complejos metálicos por reducción de otros complejos. Esto es así pues los estados de oxidación menores suelen ser muy fácilmente oxidados y la reacción debe

realizarse en condiciones especiales tales como el uso de una atmósfera inerte para evitar la presencia de oxígeno.

11.8.2 Reacciones de sustitución de ligandos

En este punto se presentan algunas características generales de las reacciones de sustitución de ligandos.

En cualquiera de estas reacciones el resultado es un nuevo complejo con el mismo número de coordinación que el original:



donde con D se representa al ligando que deja el complejo y E es el que lo reemplaza. Es evidente que pueden existir tres posibles caminos para que la reacción ocurra.

1. El ligando D se aleja primero dejando un complejo pentacoordinado.
2. El ligando E llega antes que D se aleje y el complejo aumenta su coordinación a 7.
3. Ocurre un proceso concertado, mientras D se aleja E se acerca y el complejo no tiene un número de coordinación fácilmente definible.

Antes de continuar es necesario definir los términos esfera de coordinación interna y externa. En la Figura 11-32 se muestra un complejo visto en el plano, es decir, se han eliminado las moléculas que están por arriba y por debajo de dicho plano. Se observa en la Figura 11-32 que hay un grupo de ligandos, D, que están en contacto directo con el metal, M, constituyendo el conjunto de ligandos tal como lo hemos entendido hasta el momento. A una distancia mayor y rodeando al metal y los ligandos D hay un conjunto de moléculas, E, que no presentan el mismo ordenamiento que los ligandos D pero que aún son influenciados por el metal y el ordenamiento de los ligandos D. El conjunto de ligandos D constituye la denominada *esfera de coordinación interna* y los E la *esfera de coordinación externa*.

Cuando se produce una reacción de sustitución de ligando, D, la especie que lo sustituye proviene del seno de la solución pero en algún momento deberá pertenecer al grupo de moléculas que se encuentra en la esfera de coordinación externa. Una vez superada la esfera de coordinación externa el nuevo ligando ingresa a la esfera de coordinación interna y se produce la sustitución.

Este esquema de análisis de la reacción puede mejorarse si se toma como criterio, para el análisis, ver qué ocurre cuando las distancias M-E y M-D son iguales. Con la aplicación de este criterio surgen más posibilidades. De hecho se pueden identificar cuatro situaciones las que se esquematizan en las Figuras 11-33a-d.

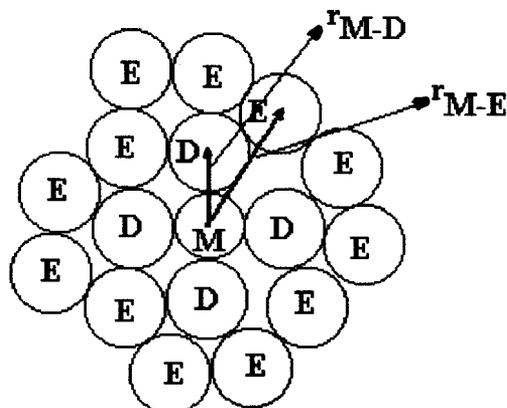


Figura 11-32: Representación esquemática de un complejo en dos dimensiones. El círculo marcado como M representa el metal, los círculos marcados D representan los ligandos, y los círculos marcados E representan a las moléculas de la esfera de coordinación externa.

En la Figura 11-33a se muestra cuando D y E se encuentran a la misma distancia de M cuando ésta es igual a la distancia M-L. En esta situación (a) el número de coordinación del complejo ha aumentado sin lugar a dudas.

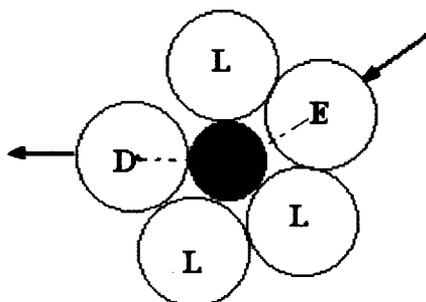


Figura 11-33a: Las distancias M-D y M-E son iguales cuando D y E están a una distancia igual a M-L.

En la Figura 11-33b se representa el proceso (b) cuando D y E están a la misma distancia pero su separación con respecto a M es aproximadamente 1.2 a 1.5 la distancia M-L. El número de coordinación del complejo no queda bien definido o al menos no es tan clara su definición.

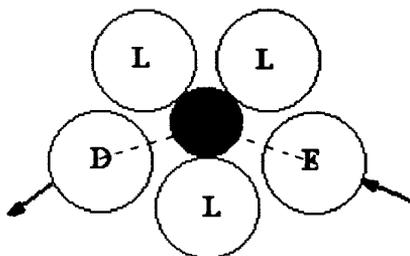


Figura 11-33b: Las distancias M-D y M-E son iguales cuando D y E están a una distancia igual a 1.2 a 1.5 la distancia M-L.

La Figura 11-33c muestra la situación (c) en que la distancia M-D se ha alargado mucho antes que E se acerque a la misma distancia. Claramente D y E se encuentran en la esfera de coordinación externa a una distancia entre 1.8 y 2.0 veces la distancia M-L. En este caso tampoco resulta sencillo definir el número de coordinación del complejo intermedio; aunque aparentemente es menor.

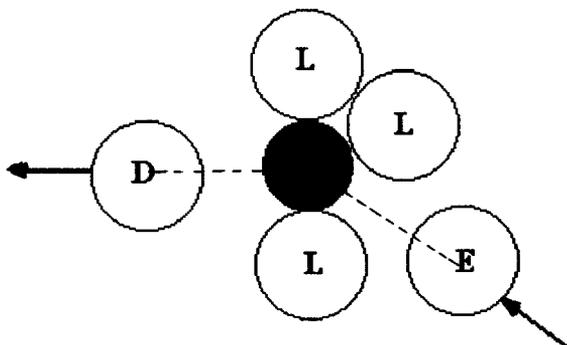


Figura 11-33c: La distancia M-D se ha agrandado tanto que D y E se encuentran a igual distancia de M cuando ambos están en la esfera de coordinación externa.

En el último caso (d) que se muestra en la Figura 11-33d E y D se encuentran a la misma distancia cuando ambos están claramente fuera de la esfera de coordinación externa lo que conduce a una disminución del número de coordinación en el complejo intermedio.

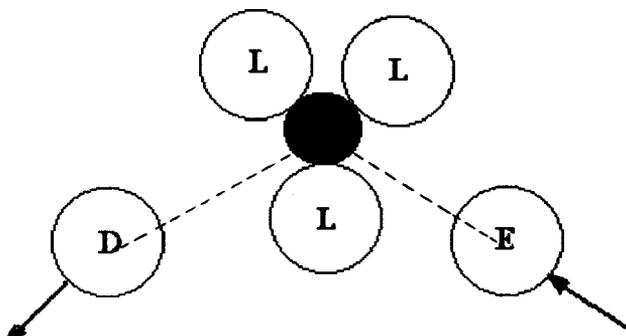


Figura 11-33d: Tanto D como E se encuentran a la misma distancia de M cuando ambos están fuera de la esfera de coordinación externa.

A los distintos mecanismos que hemos mostrado se los denomina como sigue. Al caso (a) se lo denomina proceso *asociativo*; (d) es un proceso *disociativo* y (b) y (c) representan casos intermedios de intercambio entre las esferas de coordinación interna y externa. El caso (b) es denominado *intercambio asociativo* y el (c) *intercambio disociativo*.

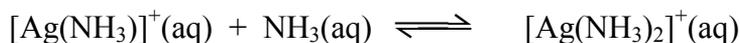
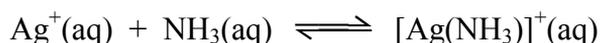
Obviamente existen muchos casos intermedios y la clasificación dada es algo arbitraria. Sin embargo es posible obtener evidencia experimental que confirme los casos (a) y (d) sin que queden dudas.

La determinación de los mecanismos de reacción no es una tarea simple y su tratamiento está fuera de los objetivos de esta obra.

11. 9 Estabilidad de los compuestos complejos

El término complejo estable es muy relativo y siempre se define con respecto a otro que se toma como referencia. Una escala de estabilidad está dada por los valores de las constantes de equilibrio de formación de los complejos.

Las reacciones que forman los complejos metálicos en solución proceden en etapas sucesivas de modo que es posible escribir la constante de equilibrio que corresponde a cada etapa. Como ejemplo tomamos el complejo ión diamínplata (I):



Las respectivas constantes de equilibrio están dadas por:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

Dado que es muy frecuente desconocer el número de moléculas de agua que se encuentran en la esfera de coordinación se omiten en las expresiones de las constantes de equilibrio. A las constantes K_1 y K_2 se las denomina constantes de estabilidad porque cuanto mayor sea su valor mayor será la concentración del complejo en el equilibrio.

En muchos casos se utiliza la constante de equilibrio total para la formación de un complejo, es decir la que representa a la reacción total (suma de las reacciones que representan cada etapa). En el caso anterior es posible escribir dos constantes totales:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

En este caso se verifica que $\beta_2 = K_1K_2$ y en general vale que: $\beta_n = K_1K_2\dots\dots K_n$. La reacción total de formación de un complejo y la constante de estabilidad total para un complejo cualquiera están dadas por las expresiones generales siguientes:



$$\beta_x = \frac{[\text{ML}_x^{n+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}]^x}$$

donde Q es la cantidad de calor desprendido en la reacción.

Cuanto mayor sea la constante de estabilidad de un complejo se dice que dicho complejo es más estable. Los valores de las constantes de estabilidad permiten

comparar la estabilidad relativa de dos o más complejos y decidir cuál de ellos es el más estable.

Es importante señalar que cualitativamente se pueden mencionar dos factores como determinantes de la estabilidad de un complejo. El primero de ellos es la energía puesta en juego en la formación del complejo y el segundo es un factor que se vincula con la variación de entropía que acompaña al proceso de formación del complejo.

Cuanto mayores sean el calor liberado, Q , y el aumento de la entropía, más estable será el complejo formado.

La estabilidad relativa de muchos complejos puede explicarse basándose en el modelo electrostático simple. Conociendo que cargas de distinto signo se atraen y las de igual signo se repelen es de esperar que los complejos más estables serán aquellos que se forman con iones de cargas opuestas. Cuanto mayor sea la carga y menor el radio de los iones, tanto mayor debiera ser la estabilidad del complejo resultante. Los iones pequeños están más favorecidos pues pueden aproximarse más al ión central. Según este criterio la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ión metálico. Como ejemplo de esta tendencia podemos mencionar a los hidróxidos complejos cuyas constantes de equilibrio se muestran en la tabla siguiente:

Complejo	LiHO	MgHO ⁺	HO ²⁺	ThHO ³⁺
K	2	10 ²	10 ⁷	10 ¹⁰

En el caso de complejos de igual carga, la estabilidad debiera aumentar a medida que el radio iónico disminuye. Como ejemplo de esta tendencia podemos mencionar la estabilidad de los hidróxidos complejos de los metales alcalinotérreos (Grupo II):

Complejo	BeHO ⁺	MgHO ⁺	CaHO ⁺	BaHO ⁺
K	10 ⁷	120	30	4

Al comparar los valores de las constantes de equilibrio de los hidróxidos complejos de yodo y berilio se observa que ambas son prácticamente iguales lo que puede significar que un catión pequeño con dos cargas (Be) puede formar complejos tan estables como uno más grande pero con más carga (I).

En este contexto es posible establecer como criterio la relación carga/radio para conocer la estabilidad de los complejos. En la tabla siguiente se muestran los valores correspondientes a los hidróxidos complejos de algunos elementos.

M ⁿ⁺	radio [Å]	carga/radio	K [MHO ⁽ⁿ⁻¹⁾⁺]
Li ⁺	0.60	1.7	2
Ca ²⁺	0.99	2.0	3 · 10 ¹
Ni ²⁺	0.69	2.9	3 · 10 ³
Y ³⁺	0.93	3.2	1 · 10 ⁷
Th ⁴⁺	1.02	4.0	1 · 10 ¹⁰
Al ³⁺	0.50	6.0	1 · 10 ⁹
Be ²⁺	0.31	6.5	1 · 10 ⁷

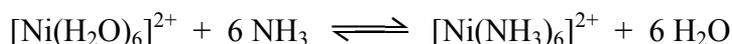
Los datos de la tabla sugieren que la carga es algo más importante que el radio para determinar la estabilidad del complejo. La estabilidad de los complejos de spin alto de los iones M^{2+} desde el Mn hasta el Zn con un ligando determinado sigue la tendencia indicada por las relaciones carga/radio: $Mn < Fe < Co < Ni < Cu < Zn$.

La variación del tamaño del catión y el orden de estabilidad pueden explicarse sobre la base del concepto, ya discutido, de la energía de estabilización del campo cristalino.

La estabilidad de un complejo también está vinculada a la carga y tamaño de los ligandos que rodean al átomo o ión central. Por ejemplo, el ión fluoruro forma complejos más estables con el Fe (III) que el ión cloruro que es de mayor tamaño. Cuando el ligando es una agrupación de átomos no resulta posible definir un radio que tenga sentido y por lo tanto el criterio del tamaño del ligando no es aplicable; sin embargo se observa la tendencia que cuanto más voluminoso sea el ligando menos estables son los complejos. El ión perclorato es un buen ejemplo de ligando voluminoso y una sola carga que no presenta una tendencia apreciable a formar complejos en acuerdo con el criterio electrostático.

Las variaciones de entropía desempeñan un papel importante en la determinación de la estabilidad de los complejos. Las reacciones en las cuales intervienen iones positivos con ligandos negativos para formar complejos con carga menor, ocurren con un gran aumento de la entropía siendo el complejo formado bastante estable. El aumento de entropía se debe a que cada ión por separado está rodeado de moléculas del solvente que se ordenan a su alrededor; cuando estos iones se asocian para formar el complejo de menor carga, el número de moléculas que forman las capas de solvatación es menor y por lo tanto la entropía aumenta.

Hay otros dos factores vinculados con la entropía que influyen en la estabilidad de los complejos. Si se forma el complejo $[ML_6]^{n+}$ a partir de $[M(H_2O)_6]^{n+}$ se observa que cada vez resulta más difícil reemplazar una nueva molécula de agua por otro ligando. Por ejemplo, para la reacción:



las sucesivas constantes de equilibrio valen: $K_1 = 5 \cdot 10^2$; $K_2 = 1.3 \cdot 10^2$; $K_3 = 4 \cdot 10^1$; $K_4 = 1.2 \cdot 10^1$; $K_5 = 4$. y $K_6 = 0.8$. Esta tendencia se puede explicar en términos de probabilidad que a su vez se vincula con la entropía.

El segundo efecto vinculado con la entropía es el denominado *efecto quelato*. Este efecto determina que los ligandos polidentados forman complejos más estables, en general, que los análogos monodentados. Una forma de explicar este efecto consiste en considerar que cuando una molécula de un ligando, por ejemplo bidentado, reemplaza a una molécula de agua en la esfera de coordinación, es más fácil que la siguiente molécula de agua sea reemplazada por el extremo libre del ligando ya coordinado. Así, cada ligando bidentado desplaza dos moléculas de agua y por lo tanto aumenta el número de partículas independientes en la solución (cuanto mayor sea el número de partículas independientes mayor será la entropía).

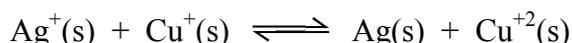
MURAL DE LA CIENCIA

Cuando el cálculo racional de los intereses individuales se convierte en base de todos los actos en la sociedad, la sociedad deja de existir, se desintegra el marco en el que hay que realizar todos los cálculos racionales.

MATERIALES FOTOCROMATICOS

En muchas partes del mundo se emplean cristales fotocromáticos los que se oscurecen al ser expuestos a la luz y se vuelven transparentes o incoloros cuando la intensidad de la luz disminuye. Algún día, las ventanas estarán hechas con vidrios de este tipo lo que ayudará a mejorar la eficiencia de nuestras construcciones en cuanto a consumo de energía se refiere.

Los materiales fotocromáticos se basan en el mismo principio de la fotografía desarrollada por Daguerre en el siglo XIX. El vidrio fotocromático se fabrica mezclando nitrato de plata, nitrato de cobre (I) y un haluro metálico con el borosilicato que constituye el vidrio. La mezcla es fundida a aproximadamente 1900 K y cuando se la deja enfriar, se forman pequeños cristales de las sales agregadas. Estos cristales, de aproximadamente 10 nm de diámetro, son demasiado pequeños como para dispersar o absorber la luz de manera que el vidrio permanece transparente. Al igual que en el proceso de la fotografía, la luz del sol reduce a los iones Ag^+ a plata metálica:



Sin embargo, en este caso la reacción puede ser revertida porque el agente reductor en su forma oxidada, Cu^{2+} , no puede escapar y en cuanto la luz solar no llega más, vuelve a oxidar a la plata metálica a su estado inicial. Este proceso puede repetirse cuantas veces se desee sin necesidad de realizar ningún proceso de regeneración.

Los estados de oxidación de los elementos representativos están relacionados con la configuración electrónica. Pueden enunciarse algunas reglas generales:

- El estado de oxidación máximo corresponde al número de grupo. Para una configuración $ns^a np^b$, el número de grupo es $a + b$, que coincide con el máximo estado de oxidación.
- Los estados de oxidación negativos alcanzan un valor máximo de $8 - a - b$.
- Los estados de oxidación negativos pierden importancia a medida que desciende en la tabla; los compuestos se vuelven inestables.

Es posible, a pesar de las complicaciones que pueden surgir, presentar algunas características generales para estos elementos. En primer lugar se puede mencionar que los estados de oxidación más elevados para elementos que van desde el titanio al manganeso se encuentran en los oxocompuestos, fluoruros y cloruros. La estabilidad de los estados de oxidación altos alcanza un máximo en el manganeso y de él en adelante disminuye marcadamente.

En general, los oxoaniones correspondientes a los estados de oxidación entre IV y VII presentan geometría tetraédrica con el ión metálico rodeado por los átomos de oxígeno. Para los estados de oxidación inferiores a IV la coordinación generalmente es octaédrica.

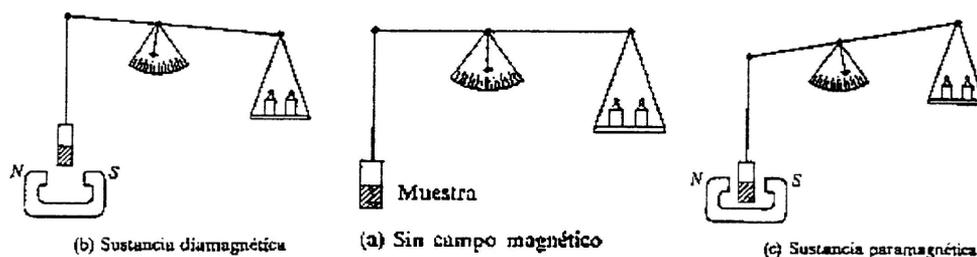
El carácter ácido de los óxidos de un determinado elemento aumenta con el estado de oxidación y los halogenuros se hacen más covalentes y con tendencia creciente a sufrir hidrólisis.

Por último, se debe señalar que la existencia y estequiometría de algunos compuestos en los que el metal está en un determinado estado de oxidación dependen fuertemente de las condiciones experimentales. De hecho, algunas especies que no pueden existir en atmósfera de aire a temperatura y presiones corrientes son dominantes en otras situaciones.

Propiedades magnéticas de los elementos de transición

La mayor parte de las sustancias químicas pueden clasificarse en diamagnéticas o paramagnéticas, según su comportamiento frente a un campo magnético

En el siguiente gráfico se representa ambos fenómenos:



En la figura (a) el peso de la sustancia se encuentra equilibrado. En (b) si se coloca el sistema en presencia de un campo magnético, la sustancia puede ser repelida por el campo magnético, por lo cual parece pesar menos. Se trata de una sustancia diamagnética. Si en presencia del campo, la sustancia es atraída por el mismo (c), y por lo tanto parece pesar más, se trata de una sustancia paramagnética.

El momento magnético total de un elemento o de un ión, que se representa con μ depende del número de electrones desapareados. En el átomo, el electrón, por ser una carga en movimiento, posee un momento magnético que depende del momento angular total. Cuando dos electrones de distinto spin ocupan el mismo orbital, los momentos magnéticos de sus spines se anulan, y la sustancia no presenta momento magnético (es diamagnética). Pero cuando hay electrones desapareados, los “micromagnetos” constituidos por los electrones en movimiento, si se ponen en presencia de un campo magnético, son atraídos hacia el campo y se orientan respecto a este, originando un refuerzo del campo magnético. Por lo tanto, la sustancia es paramagnética.

12.2 Características químicas de los elementos

12.2.1 Titanio (Ti)

El titanio que es el primer elemento tiene como estado de oxidación más estable y común al IV; los compuestos que lo contienen en estados de oxidación menores son fáciles y rápidamente oxidados al IV. Dado que la energía necesaria para ionizar cuatro veces al átomo de titanio es muy grande, el ión Ti^{4+} no tiene existencia real sino que sus compuestos tienen carácter covalente muy marcado. Algunas veces se han señalado similitudes entre el titanio y el silicio, germanio, estaño y plomo, al menos en el estado de oxidación IV. Los radios iónicos son similares lo mismo que los correspondientes a una coordinación octaédrica; por estos motivos el *rutilo* (TiO_2) es isomorfo con la *casiterita* (SnO_2) y ambos cambian de color por calentamiento (se convierten en sólidos amarillos). Los tetracloruros de titanio y estaño son líquidos destilables que se hidrolizan con facilidad. El titanio es relativamente abundante en la corteza terrestre, aproximadamente el 6%. Sus minerales más importantes son la *ilmenita* ($FeTiO_3$), que puede considerarse como un óxido mixto ($FeO \cdot TiO_2$), y el rutilo que es una de las diversas formas en que se presenta el dióxido.

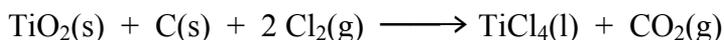
El metal posee una red cristalina hexagonal compacta y similar a otros elementos de transición porque es duro, refractario y buen conductor del calor y la electricidad. Se diferencia del resto porque es muy liviano en comparación con los demás metales que presentan similares propiedades mecánicas, además muestra una resistencia mayor a la corrosión.

A temperatura ambiente no es muy reactivo; sin embargo a temperaturas elevadas se combina directamente con la mayor parte de los no metales como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, carbono, boro, silicio y azufre. De los compuestos que resultan, el nitruro (TiN), el carburo (TiC) y los boruros (TiB y TiB_2) son compuestos intersticiales muy duros y refractarios.

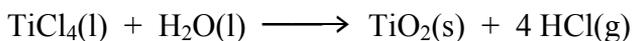
Tal como se dijo antes, el titanio muestra una resistencia a la corrosión apreciable, de hecho, no es atacado por los ácidos minerales a temperatura ambiente y tampoco por soluciones alcalinas en caliente. Se disuelve en ácido clorhídrico caliente dando compuestos derivados del Ti (III) mientras que el ácido nítrico concentrado y en caliente lo transforma en un óxido hidratado.

De los compuestos de titanio en estado de oxidación IV se pueden mencionar los halogenuros. El tetracloruro se prepara en el laboratorio haciendo pasar cloro

sobre una mezcla del óxido y carbón calientes, la reacción que ocurre es la siguiente:



tal como se dijo antes, el cloruro es un líquido que hierve a 410 K y se hidroliza con facilidad según la reacción:



El tetrafluoruro puede obtenerse por reacción entre el cloruro y ácido fluorhídrico. Tanto el bromuro (TiBr_4) como el yoduro (TiI_4) son similares al cloruro pero son sólidos cristalinos a temperatura ambiente.

Con respecto al dióxido de titanio, se conocen tres formas cristalinas: *rutilo*, *anatasa* y *brooquita*. Las tres se encuentran en la naturaleza siendo el rutilo la más abundante y en la que el titanio está coordinado octaédricamente tal como se muestra en la Figura 12-1.

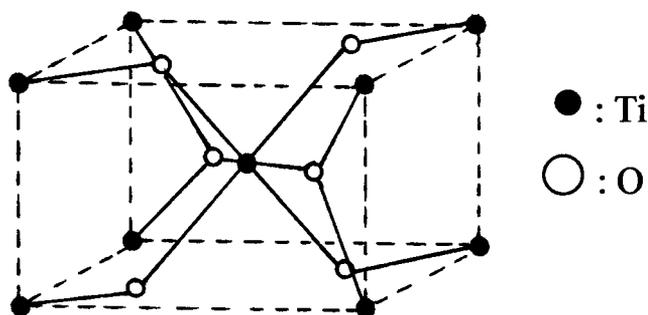


FIGURA 12-1: Estructura cristalina del rutilo.

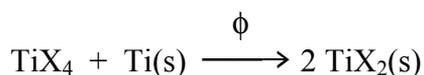
Esta estructura es muy frecuente en compuestos de estequiometría MX_2 . En las otras formas, anatasa y brooquita, hay alrededor de cada átomo de titanio octaedros, muy distorsionados, de átomos de oxígeno. Si bien se creía que el rutilo era la forma más estable por ser la más abundante, cálculos más precisos muestran que la anatasa es entre 8 y 12 kJ/mol más estable.

El óxido puro, conocido como blanco de titanio, es utilizado en la industria como pigmento blanco; sin embargo, en la naturaleza es raro encontrar un mineral de titanio que sea blanco, la mayoría son coloreados y hasta negros debido a las impurezas que contienen.

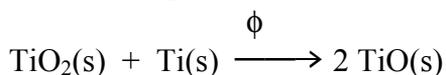
Se conoce un número muy grande de compuestos denominados titanatos algunos con aplicaciones tecnológicas. Casi todos tienen una de las tres estructuras más importantes de los óxidos metálicos mixtos: *espinela* (MgAl_2O_4), *ilmenita* (FeTiO_3) y *perovskita* (CaTiO_3).

En solución acuosa no existe un ión discreto Ti^{4+} pues la relación carga/radio es muy grande; sin embargo es posible encontrar especies hidrolizadas que son fácilmente precipitadas como oxo sales básicas y óxidos hidratados. El estado de oxidación II no existe en solución acuosa pues es oxidado por el agua misma y los compuestos bien definidos en este estado de oxidación son el cloruro (TiCl_2), bromuro (TiBr_2), yoduro (TiI_2) y el monóxido (TiO). La mejor forma de obtener

los haluros es por reducción del tetrahaluro correspondiente con titanio según la reacción genérica:



el TiO se obtiene de manera similar, por tratamiento del dióxido con titanio:



Este óxido presenta estructura de cloruro de sodio y tiene una marcada tendencia a tener sitios vacantes en la red con lo que rara vez se lo encuentra en la estequiometría exacta que corresponde a su fórmula.

La química del titanio (III) es mucho más extensa. Por reducción de soluciones acuosas de compuestos de Ti (IV) se obtienen soluciones de color púrpura que contienen al ión $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Estas soluciones son fácilmente oxidadas por el oxígeno atmosférico por lo que deben guardarse en recipientes cerrados y manipularse en atmósfera inerte (nitrógeno, argón, etc.).

El Ti (III) es mucho más básico que el Ti (IV) y el precipitado de color púrpura que se obtiene al agregar un álcali a las soluciones de Ti (III) es muy probablemente un óxido hidratado y no el hidróxido, $\text{Ti}(\text{OH})_3$, como habitualmente se supone.

12.2.2 Vanadio (V)

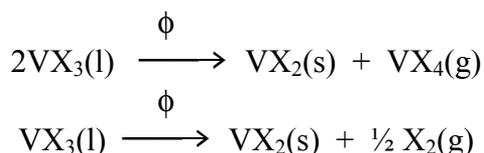
El máximo estado de oxidación del vanadio es V y no existen casi analogías entre los compuestos de vanadio, en este estado de oxidación, con los del fósforo. Este elemento es relativamente poco abundante en la corteza terrestre (aproximadamente 0.02%) sin embargo, está presente en un número muy grande de minerales. No hay un mineral en que se encuentre concentrado siendo los más importantes la *patronita* (sulfuro complejo); la *vanaditina* $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$ y la carnotita $[\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}]$ que debe su importancia al uranio pero del que se recupera el vanadio.

El vanadio muy puro es difícil de obtener pues, al igual que el titanio, es muy reactivo frente al oxígeno, nitrógeno y carbono a temperaturas elevadas tales como la que se emplean en la metalurgia convencional. Comercialmente se lo emplea en la preparación de aleaciones de acero y en fundición de hierro a la que le confiere ductibilidad y resistencia al choque (aleación denominada *ferrovanadio*).

El metal puro se parece mucho al titanio por su resistencia a la corrosión, dureza y color gris acerado. A temperatura ambiente y en trozos grandes, el metal no es atacado por el oxígeno del aire, agua, álcalis ni ácidos no oxidantes excepto el fluorhídrico. Los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados y el agua regia lo disuelven. A altas temperaturas el metal reacciona con prácticamente todos los no metales. Con el oxígeno produce el pentóxido de vanadio (V_2O_5) que contiene, como impurezas, otros óxidos inferiores. El nitruro se obtiene por reacción con nitrógeno y es un compuesto intersticial de fórmula VN.

El tetracloruro de vanadio (VCl_4) puede obtenerse por reacción directa de vanadio con cloro o por acción del tetracloruro de carbono sobre pentóxido de

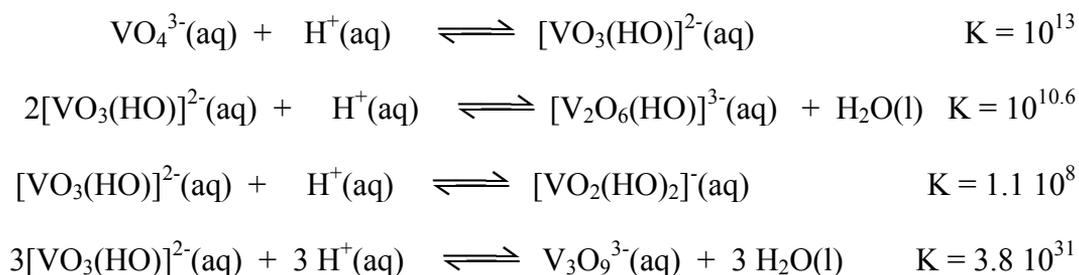
vanadio calentado al rojo. Este halogenuro es un líquido que se hidroliza con violencia para dar soluciones de oxocloruro de vanadio (IV). Con el tiempo pierde cloro (proceso rápido a la temperatura de ebullición) produciendo el VCl_3 . Tanto el cloruro como el bromuro de vanadio (III) se descomponen según la reacción general:



El pentóxido de vanadio (V_2O_5) se obtiene tratando el metal finamente dividido con oxígeno en exceso, sin embargo se forman también otros óxidos inferiores. El método habitual consiste en descomponer el denominado metavanadato de amonio:



el sólido así obtenido es un polvo de color anaranjado que funde a aproximadamente 923 K. Al agregar ácido sulfúrico a una solución de metavanadato de amonio se obtiene un precipitado de color rojo ladrillo de V_2O_5 . Las soluciones de este óxido en medio alcalino han sido extensamente estudiadas para determinar las especies presentes en función del pH de la solución. La información obtenida se puede resumir mediante las siguientes reacciones con sus respectivas constantes de equilibrio:



Se debe aclarar que todas estas fórmulas son arbitrarias por problemas que existen en la determinación del grado de hidratación en soluciones diluidas de estas especies; aceptándose como correctas las fórmulas más simples que puedan escribirse, es decir las que no incluyen al agua de hidratación.

Si el pH de la solución es elevado las soluciones son prácticamente incoloras pero a medida que el pH disminuye, las mismas se vuelven amarillas y luego anaranjadas. A pH aproximadamente de 6.8 se produce la precipitación del pentóxido hidratado. Toda una gama de "vanadatos" puede obtenerse por cristalización de las soluciones a pH elevados; estos sólidos en general tienen composiciones muy diversas y sus estructuras no se conocen totalmente.

Si el pentóxido se disuelve en ácido se obtienen soluciones cuya composición es muy compleja.

En condiciones ordinarias el estado de oxidación más importante del vanadio es el IV dado que es el más estable de todos. El V (III) es oxidado por el oxígeno molecular a V (IV) y el V (V) es reducido a V (IV) por agentes reductores

relativamente poco energéticos. El dióxido (VO_2) es un sólido de color azul oscuro que puede obtenerse por reducción suave del pentóxido. Este compuesto es anfótero siendo igualmente soluble en ácidos y bases. En soluciones muy alcalinas existen los iones vanadato (IV), VO_4^- , cuya fórmula probablemente no es tan simple. Por fusión del dióxido de vanadio con óxidos de metales alcalinos se obtienen los vanadatos (IV) que responden a las fórmulas: $\text{M}^{\text{II}}\text{VO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}_2\text{VO}_4$ y $\text{M}^{\text{II}}_3\text{VO}_5$ de cuyas estructuras no se tiene mayor información.

A parte de unos pocos compuestos como el tetracloruro, la química del V (IV) es prácticamente la química de los compuestos del vanadilo, que contienen la unidad VO.

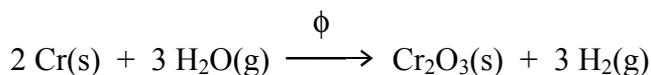
12.2.3 Cromo (Cr)

Tal como ocurre con el titanio y el vanadio, el máximo estado de oxidación del cromo involucra a todos los electrones 3d y 4s; sin embargo, el Cr (VI) sólo existe en oxo especies como el CrO_3 , CrO_4^{2-} y CrO_2F_2 y es un oxidante energético. Los estados de oxidación IV y V no presentan compuestos estables en solución acuosa pues se dismutan con facilidad a Cr (III) y Cr (IV). El estado de oxidación más estable y, al mismo tiempo, el más importante es el III. Esta especie tiene una configuración d^3 que en los complejos octaédricos tiene un electrón en cada uno de los orbitales t_{2g} , hecho que le confiere una estabilidad característica de los niveles semiocupados. Los estados de oxidación más bajos son reductores energéticos y en solución acuosa sólo se encuentra el divalente.

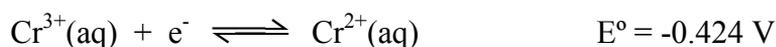
El mineral más importante que contiene al cromo es la *cromita* (FeCr_2O_4) que tiene la estructura de la espinela. El cromo es un metal blanco azulado, duro, brillante y frágil y que presenta una notable resistencia a la corrosión. Debido a esta última propiedad es que se lo emplea como recubrimiento protector de otros metales. El procedimiento para lograr el depósito de cromo sobre otro metal es un proceso electrolítico conocido con el nombre de *cromado*.

El metal se disuelve con cierta facilidad en ácidos como clorhídrico y sulfúrico pero no es atacado por el agua regia ni por el ácido nítrico (concentrado o diluido). La explicación de este comportamiento es que estos ácidos pasivan al metal a través de mecanismos no muy simples. Los potenciales de reducción ($E^\circ[\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}] = -0.09 \text{ V}$ y $E^\circ[\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}] = -0.74 \text{ V}$) indican que, cuando no está pasivado, el metal es bastante activo. Con facilidad desplaza de sus soluciones al cobre, estaño y níquel. Al igual que los elementos precedentes, el cromo se combina a temperaturas elevadas con los halógenos, oxígeno, azufre, nitrógeno, boro y silicio.

Cuando se calienta al rojo reacciona con el vapor de agua:



Existe un número importante de compuestos de cromo (II) siendo todos ellos agentes reductores fuertes; en solución acuosa el ión cromoso posee color azul cielo y es fácilmente oxidado (incluso por el oxígeno del aire) tal como demuestra el potencial de la hemirreacción:



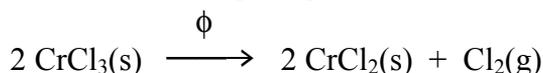
La forma más conveniente de preparar soluciones de Cr (II) consiste en disolver el metal puro con ácidos diluidos; de estas soluciones es posible precipitar una amplia gama de sales hidratadas.

Los derivados anhidros pueden prepararse por vía seca mediante la reacción del metal con, por ejemplo, los haluros de hidrógeno gaseosos a alta temperatura. Una propiedad interesante de los haluros de cromo (II) es que absorben amoníaco gaseoso con relativa facilidad para formar compuestos de adición cuya fórmula general es: $\text{CrX}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1, 2, 3, 5$ y 6). El hexaamino complejo del CrCl_2 contiene los iones octaédricos $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

La inmensa mayoría de los complejos que forma el Cr (II) son de coordinación seis y su geometría, tal como fue discutido en el capítulo precedente, es octaédrica pero distorsionada (efecto Jahn-Teller) también puede afirmarse que la mayoría son complejos de spin alto.

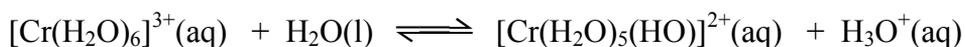
El estado de oxidación III es el más estable y el más importante; siendo una característica notable la gran cantidad de complejos que forma en solución acuosa y que, desde el punto de vista cinético, son relativamente inertes. El óxido de cromo (III), Cr_2O_3 , que es de color verde y presenta la estructura del corindón (Al_2O_3) puede obtenerse de varias maneras; por ejemplo, quemando el metal en oxígeno, por descomposición térmica del óxido de cromo (VI) o del dicromato de potasio y por *tostación* (calentamiento suave) del óxido hidratado $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Si se lo calcina a altas temperaturas, el óxido resulta inerte frente a los ácidos y bases, pero la forma parcialmente hidratada es anfótera. Al disolverse en ácidos se obtiene la especie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y en medio alcalino concentrado se obtienen los cromitos cuya fórmula más probable sea $[\text{Cr}(\text{HO})_6]^{3-}$. Por fusión del óxido de cromo (III) con óxidos de metales bivalentes se obtienen compuestos bien cristalizados de composición $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, cuya estructura es de espinela en la que el Cr^{III} ocupa los huecos octaédricos de la red.

El sulfuro de Cr (III) no puede precipitarse de sus soluciones pues se convierte en el óxido hidratado y sulfuro de hidrógeno. Se conocen los halogenuros en estado anhidro y en varias formas hidratadas. El cloruro de cromo (III) es un sólido color rojo - violeta que puede sublimarse en condiciones adecuadas, sin embargo por calentamiento se descompone perdiendo cloro:

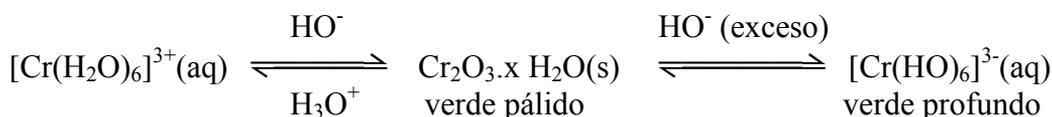


Los cristales del cloruro de cromo (III) tienen una estructura laminar lo que constituye una estructura cristalina bastante particular. Esta estructura consiste en un conjunto de átomos de cloro en un arreglo de simetría cúbica compacta en la cual dos tercios de los huecos octaédricos entre los planos formados por los átomos de cloro, están ocupados por los átomos de cromo en forma alternada. Las capas de cloro que no contienen átomos metálicos, están unidas por fuerzas de Van der Waals y por lo tanto estos cristales presentan un plano de *clivaje* (deslizamiento o corte) paralelo a estas capas. Esta estructura es única para el cloruro de cromo (III).

Si bien en solución acuosa el cromo (III) se encuentra como $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, esta especie sufre hidrólisis:



Esto significa que el Cr (III) es más estable en medio ácido es decir, el equilibrio está desplazado hacia la izquierda. Si se agrega un álcali precipita, como se dijo antes, el óxido hidratado; el proceso puede esquematizarse en la siguiente secuencia:

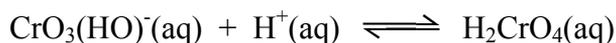
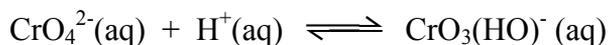


Las sales de Cr (III) pueden oxidarse a Cr (VI) fundiéndolas con Na_2O_2 y calentando. La reacción produce una mezcla de CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

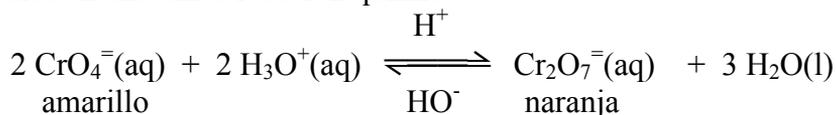
Ya se dijo que una de las características de este estado de oxidación del cromo es la gran cantidad de compuestos complejos que forma. Se puede afirmar que estos complejos son fundamentalmente hexacoordinados. El ión hexaaco se encuentra en solución y en un número grande de compuestos cristalinos tales como lo hexahidratos violetas del cloruro y el bromuro y en una amplia variedad de alumbres del tipo $\text{M}^1\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Se conocen numerosos iones complejos del tipo $[\text{CrX}_6]^{3-}$ donde X es el ión fluoruro, cloruro, tiocianato, cianuro, etc.

En su máximo estado de oxidación, VI, el cromo forma exclusivamente oxocompuestos, con excepción del CrF_6 , que presentan un gran poder oxidante. El óxido de cromo (VI), CrO_3 , puede obtenerse por precipitación de soluciones de dicromato de potasio con ácido sulfúrico. Este óxido, que es soluble en agua y muy tóxico, no es estable por encima de su punto de fusión (470 K) dado que pierde oxígeno para finalizar dando Cr_2O_3 . El cromo en este estado de oxidación oxida a la materia orgánica sin importar el tipo de compuesto de que se trate, llegando a formar mezclas potencialmente explosivas.

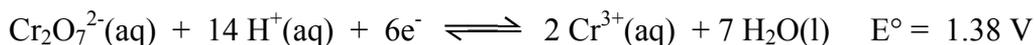
La química de las soluciones de Cr (VI) es muy importante. En soluciones alcalinas se lo encuentra como ión cromato, CrO_4^{2-} , que posee geometría tetraédrica y color amarillo. De estas soluciones es posible precipitar los cromatos insolubles de bario, plomo y plata. Al disminuir el pH las soluciones viran a color anaranjado debido a la transformación en ión dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. El mecanismo de esta transformación puede representarse mediante la siguiente serie de reacciones, que es válida si se emplean ácidos nítrico o perclórico:



Estos equilibrios dependen del pH del medio y puede decirse que son lábiles pues al agregar cationes que forman cromatos insolubles son estos últimos los que precipitan y no los dicromatos. Estas transformaciones pueden también representarse en una única reacción química:



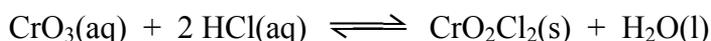
Las soluciones ácidas, dicromato, son agentes oxidantes fuertes tal como indica el potencial de reducción de la hemirreacción:



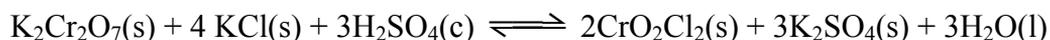
en contraste las soluciones alcalinas, cromato, son mucho menos oxidantes:



Los haluros de cromilo se pueden obtener por reacción entre el óxido de cromo (VI) con ácido clorhídrico:



o por calentamiento de una solución de dicromato con el cloruro de un metal alcalino en medio de ácido sulfúrico concentrado:



Este cloruro es fotosensible y un oxidante enérgico de la materia orgánica. En agua se hidroliza a ión cromato y ácido clorhídrico.

Se han podido preparar algunos compuestos de cromo (V) pero en general resultan inestables y se dismutan en cromo (III) y cromo (VI). Los compuestos de cromo (IV) son un poco más numerosos pero también resultan inestables.

El cromo en sus estados de oxidación superiores (IV, V y VI) forma una serie de peroxocomplejos que resultan más o menos inestables tanto en solución como en otras fases. En general se descomponen lentamente por pérdida de oxígeno siendo los más importantes los compuestos con el peróxido de cromo (CrO_5), los peroxocromatos violetas y rojos y los compuestos de adición del CrO_4 .

12.2.4 Manganeso (Mn)

Como en los elementos anteriores el máximo estado de oxidación del manganeso involucra a todos los electrones 3d y 4s. Este estado de oxidación que solamente se encuentra en compuestos oxigenados es un oxidante poderoso que generalmente se reduce a Mn (II). Este último es el estado más estable aunque en medio alcalino es fácilmente oxidado.

El manganeso es un elemento relativamente abundante, aproximadamente el 0.085% de la corteza terrestre, siendo, entre los metales pesados, solamente el hierro más abundante. Si bien se halla muy distribuido existen minerales importantes tales como la *pirolusita*, MnO_2 . Los otros minerales consisten principalmente en óxidos y el carbonato. También se halla formando *nódulos* de manganeso en el lecho marino.

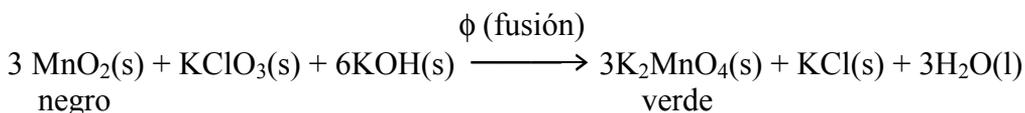
El producto de la oxidación del hidróxido de manganeso (II) precipitado es el óxido hidratado de manganeso (III), $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$, que cuando es deshidratado produce el compuesto de fórmula $Mn(HO)O$ que también existe en la naturaleza formando el mineral *manganita*. El manganeso (III) también se encuentra en el óxido Mn_3O_4 cuya formulación correcta es $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$.

La química del manganeso (IV) es bastante limitada dado que los únicos compuestos estables son unos pocos complejos además del óxido (MnO_2), el fluoruro (MnF_4) y el sulfato ($Mn(SO_4)_2$). El óxido es un sólido de color negro que en general no es estequiométrico y muy abundante en la naturaleza constituyendo una de las principales fuentes de manganeso. Este óxido que resulta poco soluble por su elevada energía de red, es fácilmente atacado por reductores en soluciones ácidas; en general es bastante inerte pero en caliente es atacado y actúa como un agente oxidante sin formar soluciones de Mn (IV). Por ejemplo, es muy utilizado en el laboratorio para obtener cloro en pequeñas cantidades:



El bióxido de manganeso se disuelve en soluciones de hidróxido de potasio concentradas para dar una solución de color azul que contiene cantidades iguales de Mn (V) y Mn (III).

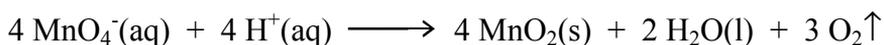
El estado de oxidación VI es inestable y solamente se conoce bajo la forma del ión manganato, $[MnO_4]^{2-}$, de color verde oscuro y que puede obtenerse por fusión del bióxido de manganeso con hidróxido de potasio y clorato de potasio:



El manganato VI solamente es estable en medio fuertemente alcalino; en medio ácido se dismuta en Mn (IV) $[MnO_2]$ y Mn (VII) $[MnO_4^-]$.

El compuesto más importante en el estado de oxidación VII es el ión permanganato (MnO_4^-) y sus sales, de las cuales la más común es la de potasio. El permanganato se utiliza en el laboratorio como oxidante. Las soluciones de permanganato, de color violeta característico, pueden prepararse por oxidación del ión Mn (II) con agentes oxidantes muy poderosos como el PbO_2 y el $NaBiO_3$.

En medio ácido, el permanganato es inestable y se descompone según la reacción:

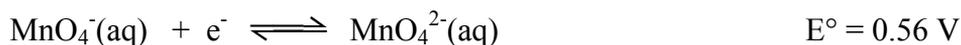


En soluciones neutras o ligeramente alcalinas la descomposición es muy lenta siempre que el recipiente se mantenga en la oscuridad debido a que la reacción es catalizada por la luz. Por este motivo las soluciones de permanganato se conservan en frascos color caramelo.

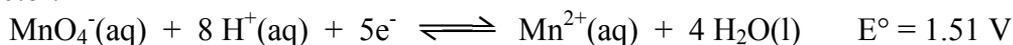
En soluciones alcalinas el permanganato es un oxidante poderoso:



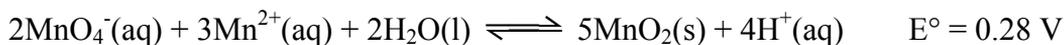
y en soluciones fuertemente alcalinas y con exceso de permanganato se produce el ión manganato (VI):



En solución ácida el ión permanganato es reducido a Mn (II) en exceso de agente reductor:



pero como el permanganato oxida al Mn (II) el producto final es el MnO₂



El MnO₄⁻ se emplea como oxidante en Química Analítica para el test de H₂S y SO₂ y es un reactivo volumétrico Redox ampliamente utilizado.

El único compuesto de Mn (VII) conocido es el Mn₂O₇ que es una sustancia de tipo aceitoso muy inestable que se descompone en forma explosiva liberando oxígeno y dando bióxido de manganeso.

12.2.5 Hierro (Fe)

En este elemento continúan observándose las tendencias mencionadas para los elementos precedentes. Sin embargo, la química del hierro se centra en dos estados de oxidación, que a diferencia de los elementos anteriores no involucran la totalidad de los electrones 3d y 4s. El estado de oxidación VI se conoce pero es raro y sin importancia; el estado de oxidación III es un poco menos estable que el II, situación que se acentúa en los elementos que siguen.

Después del aluminio, el hierro es el metal más abundante y el cuarto elemento en abundancia en la corteza terrestre. Se estima que el núcleo de la Tierra está formado esencialmente por hierro y níquel. Los minerales de hierro más importantes son la *hematita* [Fe₂O₃], la *magnetita* [Fe₃O₄], la *limonita* [FeO(HO)] y la *siderita* [FeCO₃].

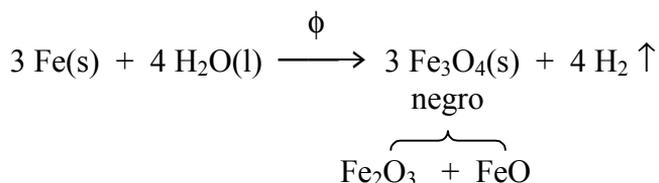
El hierro puro es un metal blanco brillante que no resulta particularmente duro pero es bastante reactivo. En el aire húmedo se oxida con rapidez dando un óxido hidratado que no protege la superficie y por lo tanto se exponen nuevas superficies continuamente lo que constituye un problema de graves consecuencias económicas y tecnológicas (*corrosión*). Lo que habitualmente se denomina óxido u orín es el óxido de hierro hidratado, Fe₂O₃.xH₂O.

Muy finamente dividido el hierro es *pirofórico* (se inflama espontáneamente). Se combina con los halógenos, azufre, fósforo, boro, carbono y silicio sin mayores dificultades. Los carburos y siliciuros desempeñan un papel importante en la metalurgia del hierro.

El metal se disuelve con facilidad en ácidos minerales; en ausencia de aire y con ácidos no oxidantes se produce el Fe (II), mientras que en presencia de aire o con ácidos oxidantes el producto es el Fe (III). Agentes oxidantes muy fuertes, como el ácido nítrico concentrado, o soluciones que contienen dicromato pasivan la superficie del hierro.

Se conocen tres óxidos de hierro: FeO, Fe₂O₃ y Fe₃O₄, los tres tienen tendencia a ser no estequiométricos. En realidad el último puede considerarse como un óxido

mixto, mezcla de los dos primeros. Al tratar hierro con agua en caliente se obtiene este óxido con liberación de hidrógeno:



El óxido de hierro (II) que tiene estructura de cloruro de sodio, puede obtenerse por descomposición del oxalato de hierro. El óxido de hierro (III) hidratado, FeO(HO), de color rojo pardo se conoce en distintas formas que dependen del método de preparación.

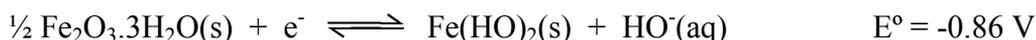
Se conocen los cuatro haluros de hierro (II), algunos de ellos se pueden preparar por reacción directa del halógeno con el metal. En general, la reacción directa con el halógeno produce el haluro de hierro (III), sin embargo, si la reacción se hace en exceso del metal se obtiene el haluro en el estado de oxidación II. La reacción con el haloácido conduce con seguridad a la formación del haluro en el estado de oxidación más bajo (ver capítulo 9).

El hierro en el estado de oxidación II forma sales con prácticamente todos los aniones estables. Estas sales cristalizan generalmente como hidratos de color verde. El carbonato, hidróxido y sulfuro de hierro (II) que se pueden precipitar de las soluciones acuosas sin mayores problemas, sufren una lenta oxidación para dar el Fe₂O₃.nH₂O.

Las soluciones acuosas de Fe (II) que no contienen agentes complejantes están constituidas por el ión hexaacuo [Fe(H₂O)₆]²⁺ de color verde azulado pálido. En medio ácido, el oxígeno del aire es capaz de oxidar al Fe(II) a Fe(III) tal como lo muestra el potencial:

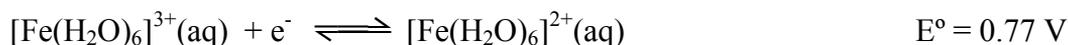
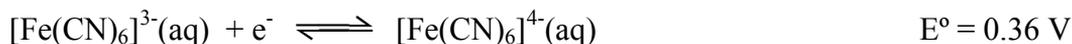


este proceso es aún más favorable en medio alcalino:



Esto explica porqué si se precipita hidróxido ferroso en presencia de aire se oscurece al instante.

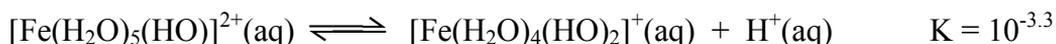
El hierro (II) forma una cantidad importante de complejos mayoritariamente octaédricos que son oxidados a los correspondientes complejos férricos:



De los halogenuros de hierro (III) se conocen todos excepto el yoduro pues el Fe (III) es un oxidante muy fuerte como para poder coexistir con un buen reductor como es el yoduro. Tanto el cloruro como el bromuro al ser calentados pierden halógeno transformándose en los haluros de hierro (II). El hierro (III) forma sales

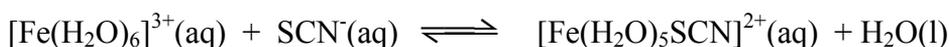
con prácticamente todos los aniones excepto aquellos que se reducen con facilidad.

Una de las características de las soluciones de Fe (III) es su tendencia a hidrolizarse y a la formación de complejos. El ión hexaacuohierro (III) es de color púrpura pálido aunque por efecto de la hidrólisis produce un complejo de color amarillo que es la forma más común de verlo en un laboratorio. La reacción de hidrólisis procede por etapas cuyas constantes de equilibrio se indican a continuación:



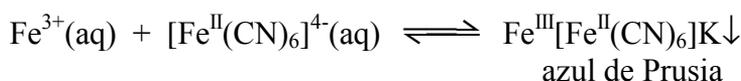
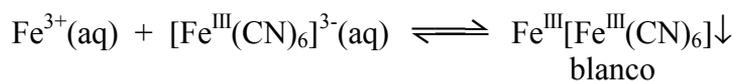
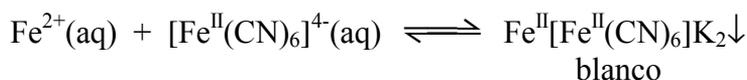
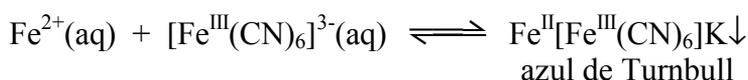
De acuerdo con los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones anteriores se observa que aún a pH bajos (2 - 3) el grado de hidrólisis es elevado; para poder observar la solución de color púrpura el pH debe ser próximo a cero. Si el pH aumenta a más de 2 o 3 comienzan a formarse especies condensadas de complejidad creciente y finalmente precipita el óxido férrico hidratado de aspecto gelatinoso y color rojo pardo.

La reacción de complejación más conocida del hierro es la que ocurre con el ión tiocianato que produce uno o más complejos todos de color rojo intenso:



Esta reacción es extremadamente sensible y se la usa para determinar la presencia de iones férricos en solución. Se debe notar que el ión ferroso no produce este complejo por lo que esta reacción puede emplearse para diferenciar soluciones que contengan a uno u otro ión.

El Fe (III) forma una cantidad importante de complejos en su mayoría octaédricos y unos pocos de simetría tetraédrica como el FeCl_4^- . Se puede afirmar que el Fe (III) muestra gran afinidad para formar complejos con ligandos que contienen oxígeno y que se coordinen a través de él. Con el cianuro forma varios complejos que a su vez pueden servir para distinguir en cuál estado de oxidación se encuentra el hierro en una solución. Las reacciones correspondientes son las siguientes:



12.2.6 Cobalto (Co)

En el cobalto culmina la tendencia a la disminución de la estabilidad de los estados de oxidación elevados; de hecho este elemento no presenta estados de oxidación superiores a IV. El estado de oxidación III es relativamente estable en comparación con el II; siendo estos dos los estados de oxidación más importantes.

En la naturaleza el cobalto aparece siempre asociado al níquel y en muchos casos al arsénico. Los minerales más importantes son la *cobaltita* (CoAsS) y la *esmaltilita* (CoAs₂). La cobaltita suele estar impurificada con hierro de manera que este mineral es considerado como un sulfuro mixto de hierro, cobalto y arsénico.

El cobalto es un metal duro de color blanco - azulado y menos reactivo que el hierro. A temperatura ambiente no reacciona ni con el agua ni el oxígeno del aire y con ácidos diluidos lo hace lentamente. En condiciones adecuadas se combina con el carbono, fósforo y azufre y no forma hidruros ni nitruros.

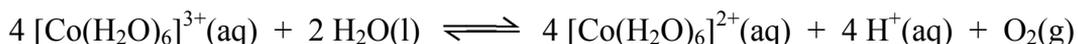
En soluciones acuosas y en ausencia de agentes complejantes, la oxidación del Co (III) es desfavorable tal como muestra el potencial de la reacción:



si están presentes agentes complejantes como el amoníaco, la estabilidad del Co (III) aumenta, lo mismo que en medio alcalino tal como muestra la reacción:



Por este motivo las soluciones acuosas de Co (III) no complejo oxidan rápidamente al agua. La reacción correspondiente puede escribirse como sigue:



El ión Co^{2+} es estable en solución acuosa donde se lo encuentra formando el hexaacuo complejo, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de color rosa. En medio alcalino precipita como el hidróxido el cual se redisuelve en exceso de amoníaco por formación del ión hexamincobalto (II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

El óxido de cobalto (II) se prepara con facilidad mediante la reacción del metal con el oxígeno a altas temperaturas o también por descomposición del carbonato o del nitrato. Este óxido al ser calentado en atmósfera de oxígeno se obtiene el óxido Co_3O_4 .

El cobalto (II) forma una serie importante de complejos octaédricos y tetraédricos, también se conocen complejos cuadrados y también algunos pentacoordinados. Anteriormente se vio que para un ión d^7 la diferencia de energía de estabilización del campo de los ligandos con la coordinación octaédrica es menor que para cualquier otra configuración d^n . Esto está de acuerdo con el hecho que el cobalto (II) sea el que forma más complejos tetraédricos. Los complejos tetraédricos se forman principalmente con ligandos monodentados aniónicos como el cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), yoduro (I^-), tiocianato (SCN^-), azida (N_3^-) y oxidrilo (HO^-).

12.2.7 Níquel (Ni)

Este elemento solamente presenta el estado de oxidación II como más común; sin embargo se conocen algunos compuestos en los estados de oxidación III y IV. La química del níquel en solución es bastante compleja pues este elemento es capaz de formar complejos con geometría variable (octaédrica, tetraédrica y cuadrada) pues las distintas formas se interconvierten a través de procesos relativamente complejos.

El níquel se encuentra asociado al arsénico, antimonio y azufre en distintos minerales. La *millerita* es un sulfuro (SNi), también se lo encuentra en la *garnierita* que es un silicato de magnesio y níquel y en la *pirrotita* (sulfuro de hierro que contiene entre un 3 y 5% de níquel).

El níquel aparece aleado con hierro en meteoritos y se supone que el centro de la Tierra contiene cantidades importantes de este elemento. Este elemento es de color blanco y sus propiedades son típicamente metálicas. A temperaturas ordinarias el níquel es bastante resistente al ataque del oxígeno del aire y del agua por lo que se lo emplea en la formación de capas protectoras. En ácidos diluidos se disuelve con facilidad y al igual que el hierro, no se disuelve en ácido nítrico concentrado pues se pasiva.

En el estado divalente, el níquel forma un número muy grande de compuestos. El óxido de níquel (II) es un sólido de color verde cuya estructura es la del cloruro de sodio. Este óxido se puede obtener por descomposición térmica del hidróxido, carbonato o nitrato de níquel (II). En solución acuosa el níquel (II) se encuentra como hexaacuo complejo, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de color verde. El agregado de hidróxidos produce la precipitación del hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{HO})_2$, que tiene aspecto de gel pero si se lo calienta se convierte en un sólido cristalino. En soluciones ácidas se disuelve con facilidad lo mismo que en soluciones amoniacaes por formación del complejo hexaminníquel (II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Se conocen todos los halogenuros anhidros que se pueden obtener por reacción directa del metal con el halógeno correspondiente. Al agregar cianuro (CN^-) a las soluciones de Ni (II) precipita el cianuro correspondiente, $\text{Ni}(\text{CN})_2$:



Este último complejo es cuadrado y el tetracloroniquelato (II), $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, es tetraédrico.

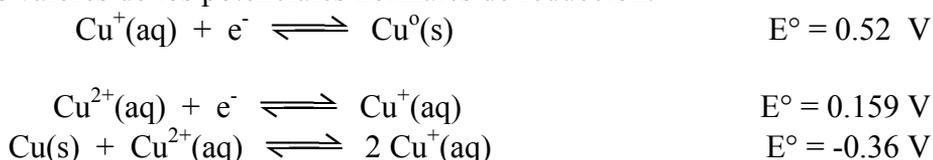
12.2.8 Cobre (Cu)

El cobre se halla al estado libre en la naturaleza o formando sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos. Los minerales más importantes son la *calcopirita* (CuFeS_2) y la *malaquita* $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{HO})_2]$. El cobre es un metal de color rojo, blando y dúctil con elevadas conductividades térmica y eléctrica. El metal es miscible con el oro en todas las proporciones. En el aire se oxida con facilidad y el color verde característico de los artefactos de cobre es debido a una capa del hidroxocarbonato y de hidroxosulfato.

Este elemento es el menos reactivo de la primera serie de transición, no es atacado por el agua ni los ácidos clorhídrico y sulfúrico diluidos. Con el ácido

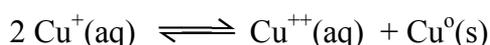
sulfúrico concentrado reacciona con facilidad lo mismo que con el ácido nítrico concentrado o diluido.

El cobre presenta dos estados de oxidación, I y II; siendo este último el más estable y común de los dos. Las estabilidades relativas pueden deducirse de los respectivos valores de los potenciales normales de reducción:

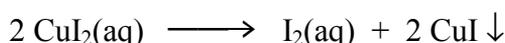


$$K = [\text{Cu}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-6}$$

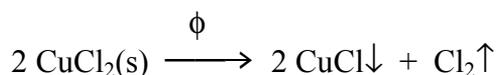
Estos potenciales son válidos en ausencia de agentes complejantes. Es evidente que el ión cuproso no es estable en solución acuosa y solamente es estable en fase sólida. Los únicos compuestos cuprosos que son estables son aquellos insolubles en agua (cloruro cuproso, CuCl , cianuro cuproso, CuCN , etc.). El equilibrio de dismutación del ión cuproso puede desplazarse en cualquier sentido controlando las condiciones (presencia de agentes complejantes o precipitantes):



Los compuestos más estables del cobre en su estado de oxidación inferior, son el óxido cuproso y el sulfuro cuproso. De los halogenuros cuprosos se conocen el cloruro, el bromuro y el yoduro. El cloruro y el bromuro se obtienen por descomposición de la sal cúprica correspondiente, en exceso de cobre en soluciones ácidas; en una primera etapa se obtiene el CuX_2^- que luego precipita como cloruro, de color blanco, o bromuro, de color amarillo. El yoduro se obtiene por precipitación del yoduro cúprico que rápidamente se descompone en yoduro cuproso y yodo:



Esta reacción de descomposición es cuantitativa, es decir ocurre en forma completa. En el caso del cloruro la reacción también es completa pero debe ser hecha en caliente:



En todos los haluros, el átomo del metal está coordinado tetraédricamente con los aniones de los halógenos. Todos los haluros son muy insolubles, en particular el yoduro es el más insoluble de todos, su $K_{ps} \approx 10^{-12}$, sin embargo, en presencia del complejante adecuado se solubilizan; en el caso del cloruro la especie predominante es el CuCl_2^- . La geometría de este complejo es lineal, mientras que los complejos tetracoordinados son invariablemente tetraédricos.

En general, los compuestos cuprosos son blancos o incoloros con excepción del óxido cuproso que es marrón rojizo.

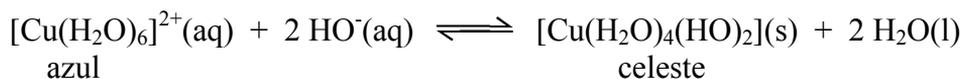
El estado de oxidación más importante del cobre es el II; la mayoría de los compuestos cuprosos son oxidados fácilmente a cúpricos. En solución está como $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de color azul característico. El ión cúprico es un ión d^9 por lo que

constituye un ejemplo muy bueno para estudiar las distorsiones de Jahn-Teller que fueron explicadas en el capítulo anterior. Estas distorsiones consisten, invariablemente, en la formación de dos enlaces, en posición trans, largos y cuatro más cortos.

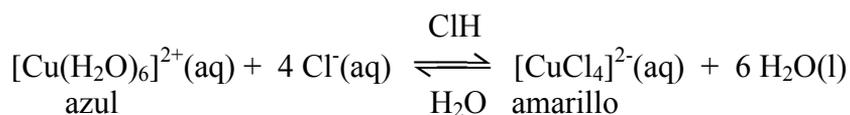
En la tabla siguiente se muestran algunos compuestos y las respectivas longitudes de enlace.

Compuesto	Distancias X-Cu ²⁺ [nm]
CuCl ₂	4 Cl = 0.23; 2 Cl = 0.295
CuCl ₂ ·2H ₂ O	2 O = 0.201; 2 Cl = 0.231; 2 Cl = 0.298
K ₂ CuF ₄	2 F = 0.195; 4 F = 0.208

El óxido cúprico de color negro, CuO, se obtiene por descomposición térmica del nitrato cúprico o de alguna otra oxosal. Este óxido es inestable a altas temperaturas a las que se descompone en óxido cuproso y libera oxígeno. El hidróxido cúprico se obtiene con facilidad por agregado de un álcali a soluciones cúpricas. El precipitado del hidróxido se deshidrata por calentamiento produciendo el óxido.



En exceso de cloruro se obtiene el complejo de color amarillo, ión tetraclorocuprato (II):



La estructura de los haluros sólidos fue discutida en el capítulo dedicado al estudio de los halógenos por lo que no volverá a ser tratado aquí.

El sulfato es la sal más importante del cobre en su estado de oxidación II (CuSO₄·5H₂O). En esta sal, el átomo de cobre muestra su coordinación octaédrica habitual, las posiciones del plano ecuatorial están ocupadas por los átomos de oxígeno de las moléculas de agua de hidratación y las posiciones axiales por átomos de oxígeno provenientes de los aniones sulfato. La molécula de agua adicional se une, por puente de hidrógeno, con un oxígeno del sulfato y con una molécula de agua químicamente unida perteneciente al plano.

Tal como se dijo antes, en el ión hexaacuo cuatro moléculas de agua están más próximas al ión cúprico; en presencia de otros ligandos, estas moléculas de agua son desplazadas sucesivamente. Por ejemplo, con el amoníaco se obtienen las especies: [Cu(NH₃)(H₂O)₅]²⁺; hasta llegar, luego de sucesivos desplazamientos al [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺, sin embargo, el reemplazo de las dos últimas moléculas de agua es prácticamente imposible y sólo es posible que ocurra en amoníaco líquido. La explicación de este hecho puede encontrarse en el efecto de Jahn-Teller.

Debido a este efecto, el ión Cu (II) no forma una unión fuerte con el quinto y sexto ligante, aún en el caso del agua; por lo que no es esperable que el complejo hexacoordinado tenga una constante de equilibrio de formación muy grande. Esta explicación puede complementarse con argumentos de naturaleza estadísticos y geométricos (impedimentos estéricos).

12.3 Obtención de algunos metales de la primera serie de transición

En este punto se presentarán los métodos de obtención de los elementos más importantes desde el punto de vista industrial. En muchos casos estos métodos son de carácter general y se aplican para la manufactura de otros metales.

Antes de entrar en la descripción de estos métodos de obtención es conveniente reseñar algunos procesos normalmente utilizados en la metalurgia. La metalurgia es la ciencia y la tecnología aplicadas a la extracción de los metales de sus minerales y su posterior conversión en materiales de uso práctico. Esto implica usualmente la realización de varias etapas:

1. Extracción del mineral en minas.
2. Concentración del mineral o su acondicionamiento para posteriores procesos.
3. Reducción del mineral para obtener el metal.
4. Refinación o purificación del metal.
5. Aleación del metal obtenido de ser necesario.

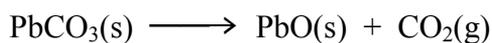
Una vez extraído el mineral usualmente se lo somete a una molienda para disminuir el tamaño de las partículas y facilitar el proceso de concentración. El método de concentración que se utiliza en cada caso se fundamenta en el aprovechamiento de diferencias en el comportamiento químico y/o físico de las impurezas con respecto al metal de interés. Al conjunto de impurezas se lo denomina **ganga**. Por ejemplo, los mineros de oro que lavan el mineral con agua aprovechan que la ganga escurre con mayor facilidad del recipiente que utilizan, que las pepitas de oro que quieren extraer. Otro ejemplo lo constituye la magnetita, mineral de hierro, que puede concentrarse utilizando sus propiedades magnéticas para separarlo de la ganga.

En el proceso denominado de **flotación** la separación se basa en la diferente capacidad de las partículas del mineral y las de la ganga de mojarse con el agua. El proceso se emplea para separar minerales cuya superficie es **hidrofóbica** (el agua no se adhiere en su superficie y por lo tanto las partículas no se mojan) de la ganga que tiene superficie **hidrofílica** (es decir que se moja). Este proceso es particularmente importante en el tratamiento de minerales sulfurosos. El mineral molido se coloca en tanques que contienen agua, aceite y detergentes. La mezcla se agita mediante el insuflado de aire desde el fondo del tanque. La ganga se hunde pues sus partículas se mojan y son más densas que el agua; mientras que el mineral, cuyas partículas no se mojan se adhieren a la superficie de las burbujas de aire formadas y suben a la superficie de donde pueden ser retiradas con facilidad.

En un gran número de procesos metalúrgicos se utilizan altas temperaturas para alterar químicamente el mineral y en una última etapa reducirlo para obtener el metal. El uso del calor para alterar o reducir el mineral se denomina **pirometalurgia**.

La **calcinación** es el calentamiento del mineral para producir la descomposición y eliminación de compuestos volátiles. Los productos volátiles pueden ser por

ejemplo, agua y dióxido de carbono. Los carbonatos son calcinados para descomponerlos en dióxido de carbono y el óxido del metal, por ejemplo:



Muchos carbonatos se descomponen razonablemente rápido a temperaturas comprendidas entre 680 y 780 K aunque hay algunos que requieren temperaturas más altas. La mayoría de los minerales que contienen agua de hidratación la pierden por calentamiento a temperaturas entre 370 y 580 K.

El tostado o *tostación* es un proceso térmico que provoca reacciones químicas entre el mineral y la atmósfera del horno de tostación. El proceso puede provocar la oxidación o la reducción y puede ir acompañado de una calcinación. Un proceso de tostado importante es el que se realiza para oxidar los minerales sulfurados donde el sulfuro del metal es convertido en el óxido tal como se muestra en los ejemplos que siguen:



Los minerales de metales menos activos pueden ser tostados para liberar el metal en una sola etapa como es el caso del mercurio:



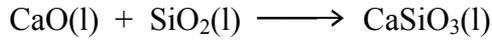
El metal libre también puede obtenerse si se utiliza una atmósfera reductora durante la tostación. Un ejemplo lo constituye el uso del monóxido de carbono (CO) en la obtención del plomo:



En los casos en que la reducción para obtener el metal no es posible o práctica, se recurre a la conversión del óxido, sulfuro o carburo del metal en un haluro, principalmente el cloruro, por tostación en atmósfera del halógeno. El haluro obtenido es luego reducido con mayor facilidad como en el caso del titanio:



La *fundición* es el proceso de fusión en el cual los materiales formados en el curso de una o varias reacciones químicas se separan en dos o más capas. La fundición en general implica una etapa de tostación que se realiza en el mismo horno. Las dos capas más importantes que se forman en el horno de fundición son las del metal fundido y la de la *escoria*. La capa del metal puede contener a un solo metal o una mezcla de dos o más metales. La capa que se denomina escoria contiene principalmente, silicatos minerales junto con aluminatos, fosfatos, fluoruros y otros compuestos en menor proporción. La escoria se forma cuando un óxido básico de un metal como el óxido de calcio reacciona a altas temperaturas con la sílice fundida:

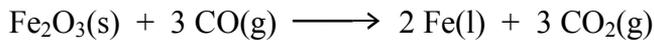


La pirometalurgia puede además, incluir otros procesos tales como el *refinado* del metal. El refinado es el tratamiento del metal obtenido, que en general tiene un grado de pureza bajo, en un proceso pirometalúrgico, para convertirlo en un metal mucho más puro o para definir mejor su composición lo que determinará sus propiedades. Si bien el proceso de refinado intenta casi siempre obtener el metal puro, son muchos los procesos en los que se busca el segundo objetivo, es decir, lograr un producto con composición definida de acuerdo a las necesidades.

A continuación se describirán los procesos metalúrgicos que involucran al hierro; titanio, níquel y cobre.

La manufactura del hierro, a partir de sus minerales, constituye un proceso que se realiza en dos etapas. Primero el mineral debe ser acondicionado mediante una molienda y calentamiento. Mediante la molienda se obtiene un material con tamaño de partícula más o menos uniforme, y el calentamiento se realiza para eliminar el agua y otras impurezas volátiles que puede contener el mineral de partida. En la segunda etapa el mineral es reducido a hierro utilizando monóxido de carbono como agente reductor en un dispositivo denominado *alto horno* cuyo esquema se muestra en la Figura 12-2.

La reducción se realiza a temperaturas próximas a los 973 K y la reacción química que simboliza el proceso es la siguiente:



Para aumentar el rendimiento de hierro obtenido se trabaja con un exceso de monóxido de carbono que es producido en el mismo horno por oxidación parcial de coque (forma de carbono de alta pureza) con el oxígeno del aire. Este aire es precalentado hasta alcanzar una temperatura aproximada de 873 K luego de lo cual es inyectado en el horno. La reacción química que representa la oxidación del coque es:

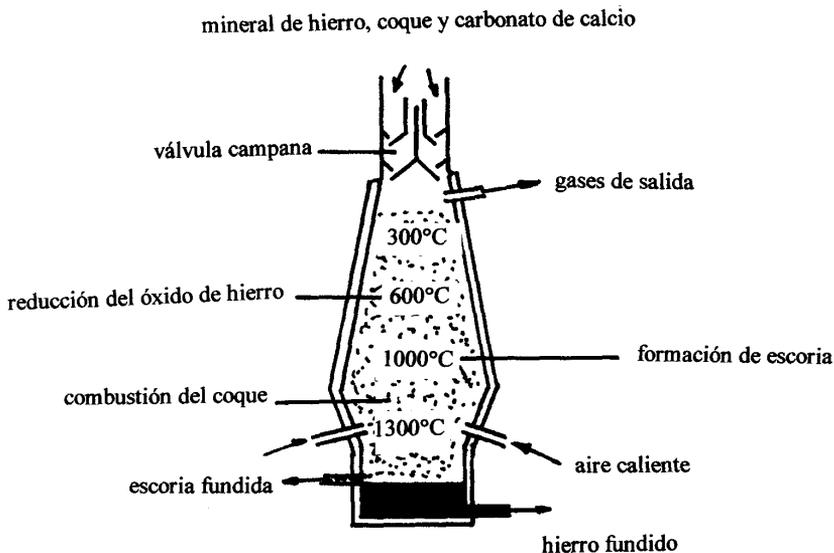
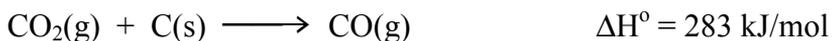


FIGURA 12-2: Esquema de un alto horno.

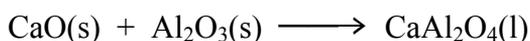
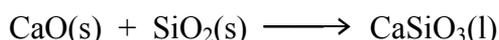
como se trabaja con exceso de coque el dióxido de carbono producido reacciona con el coque para formar el monóxido de carbono:



La primera reacción es exotérmica y al producirse eleva la temperatura del horno por encima de los 1980 K. El hierro producido por la reducción está impurificado con sílice y alúmina provenientes del mineral de partida. Estas impurezas son removidas del medio por agregado de carbonato de calcio (piedra caliza). A las temperaturas del interior del horno, el carbonato de calcio se descompone:



El óxido de calcio formado se combina con las impurezas para formar silicatos y aluminatos que en conjunto forman la *escoria*:



Dado que el punto de fusión del hierro es de 1813 K, éste se obtiene líquido y se retira por el fondo del horno. La escoria, que tiene menor densidad, flota sobre el hierro líquido y es fácilmente separada.

El alto horno es un dispositivo que funciona en forma continua desde su puesta en marcha y las materias primas que utiliza son el mineral de hierro, coque y carbonato de calcio además del aire que se inyecta. Todos los materiales se agregan continuamente por la parte superior del horno a medida que se va descargando el hierro fundido por la parte inferior, proceso que se realiza cuatro o cinco veces por día.

El hierro obtenido del alto horno se denomina en inglés "pig iron" que es aproximadamente 95% hierro puro. Este hierro es quebradizo y funde a aproximadamente 1900 K.

El hierro se debe convertir en acero para aumentar su dureza mediante la incorporación de aproximadamente el 1.5% de carbono. Otros tipos de acero contienen otros elementos que les confieren propiedades especiales.

El proceso para obtener el acero se realiza en un convertidor básico de oxígeno tal como fuera puesto a punto en las ciudades de Linz y Donawitz en Austria en 1953. En este proceso el convertidor básico (ver Figura 12-3) es inclinado de manera que el hierro fundido pueda ser cargado.

Una vez completada la carga, el convertidor es puesto en posición vertical y una lanza de cobre, refrigerada con agua, es insertada en el convertidor. Una vez en posición, se inyectan por la lanza, oxígeno y cal (CaO) en polvo. La inyección, que provoca una violenta reacción, se realiza durante unos 20 minutos al cabo de los cuales las impurezas son oxidadas. La carga del convertidor se mantiene en estado líquido por el calor liberado en la reacción de oxidación. Los óxidos de las impurezas se combinan con la cal y producen la escoria que queda flotando en la superficie. Una vez que se remueve la lanza, el horno es inclinado nuevamente para eliminar, por escurrido, la escoria. Después de una segunda inyección de oxígeno y cal el horno es inclinado nuevamente para extraer el acero fundido. Este método se utiliza para obtener aceros al carbón y su principal ventaja es el

rendimiento alcanzado. En efecto, entre 300 y 350 toneladas de acero pueden obtenerse en un tiempo que oscila entre 40 y 45 minutos.

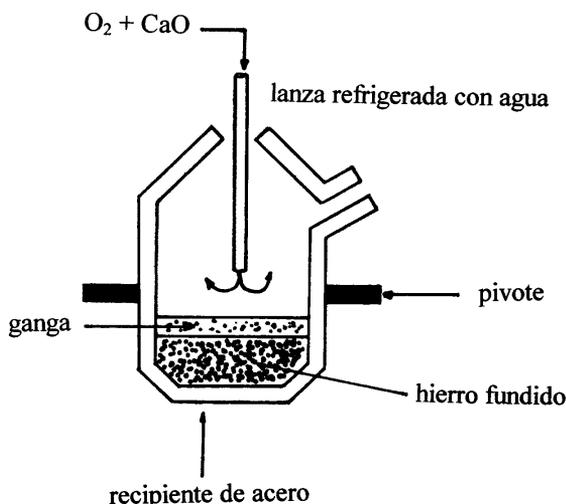
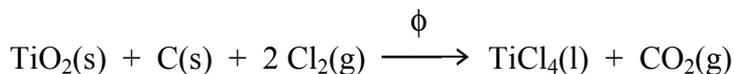


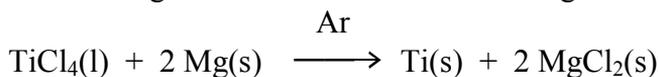
FIGURA 12-3: Esquema del convertidor básico.

Un proceso alternativo lo constituye el método conocido como del *horno eléctrico*. Este proceso se utiliza para obtener aceros de alta calidad tales como el acero inoxidable. El horno eléctrico es un receptáculo con fondo redondo recubierto en su totalidad con ladrillos refractarios. El hierro del alto horno se carga en este horno al que luego se le coloca una tapa con orificios por los cuales se pasan electrodos de carbón. Una vez que los electrodos están en posición se hace circular corriente eléctrica generándose un arco voltaico entre ellos y la temperatura se eleva por encima de los 3300 K. Este tipo de horno es capaz de producir entre 25 y 50 toneladas de acero por vez.

Tal como se dijo antes, la principal fuente de titanio es el mineral ilmenita ($FeTiO_3$); dado que el mineral tiene propiedades magnéticas los dos óxidos se pueden separar magnéticamente; y al óxido se lo somete luego al proceso *Kroll* para la obtención del metal. Este proceso consiste en una primera etapa en la cual el óxido es reducido con carbón en presencia de cloro de manera que se obtiene el tetracloruro de titanio:

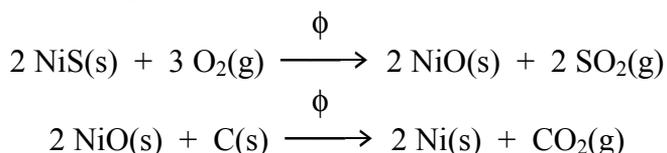


El $TiCl_4$ es un líquido covalente de punto de ebullición $136^\circ C$ que es purificado por destilación fraccionada. Una vez obtenido el tetracloruro de titanio puro se lo somete a reducción con magnesio en atmósfera inerte de argón:



Otro proceso utilizado para la obtención del titanio y otros metales, es el conocido como proceso de Van Arkel y De Boer que consiste en la obtención del tetrayoduro de titanio (TiI₄), su purificación y posterior descomposición en fase gaseosa sobre un alambre calentado.

En el caso del níquel, la fuente principal es el sulfuro mixto: NiS·2FeS. La obtención del metal se hace en etapas; en la primera el mineral se somete a una tostación con cal, arena y coque; las impurezas de hierro se eliminan como escoria en esta etapa del proceso. La segunda etapa consiste en la reducción del óxido de níquel con el coque. El proceso de obtención puede representarse mediante la secuencia de reacciones químicas que se muestran a continuación:

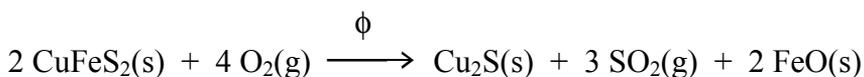


El níquel obtenido de la reducción se purifica electroquímicamente usando ánodos del metal impuro y cátodos de níquel puros. Este método de purificación que es utilizado para otros metales, en particular el cobre, consiste en la disolución del ánodo impuro y el depósito del metal en el cátodo puro; las impurezas normalmente aparecen bajo de la forma de un precipitado en la región próxima al ánodo denominado "barros anódicos". Este precipitado luego es tratado para recuperar otros metales de alto valor.

La obtención de cobre, a partir de los minerales pirita y calcopirita (CuFeS₂) se realiza mediante el siguiente proceso:

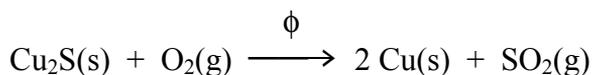
1) se concentra el mineral por **flotación**

2) se tuesta el concentrado en defecto de O₂



Se agrega arena para convertir el FeO en silicato que se retira como ganga

3) se termina de tostar el Cu₂S



El cobre obtenido luego se purifica electroquímicamente para obtener el denominado cobre electrolítico que es utilizado en la fabricación de conductores eléctricos.

12.4 Usos de algunos metales de la primera serie de transición

El hierro se utiliza fundamentalmente bajo la forma de aleaciones de muy variados tipos y propiedades. El acero es hierro que contiene carbono en determinadas proporciones lo que aumenta su dureza. En la tabla siguiente se muestran las propiedades de algunos aceros al carbono:

Tipo de acero	%carbono	Propiedades	Aplicaciones
acero de pobre contenido	<0.15	dúctil y baja dureza	Alambres de acero
acero de bajo contenido	0.15-0.25		cables, clavos, cadenas y herraduras
acero de medio contenido	0.20-0.60		clavos, elementos estructurales, rieles, etc.
acero de alto contenido	0.61-1.5		cuchillos, hojas de afeitar, herramientas de corte, etc.

Otras aleaciones son:

- 50% de Fe y cantidades variables de: Al, Cu, Cr, Mo, Mn, Ni, Ti, W y V
- Acero inoxidable: es Fe aleado con Cr y Ni (estos metales contribuyen a formar una capa pasivante en la superficie del metal de manera que sea inoxidable)
- Acero de herramientas: es un acero que contiene distintas cantidades de tungsteno (W) y/o manganeso (Mn) los que le confieren al acero resistencia al impacto
- Los aceros al silicio se utilizan en la fabricación de equipos eléctricos

El titanio se emplea en aleaciones con estaño, aluminio, níquel y cobalto. Estas aleaciones tienen la propiedad de ser livianas, resistentes a la corrosión y fuertes aún a altas temperaturas. Su principal aplicación se encuentra en la industria aeroespacial para la construcción de turbinas y motores jet. En medicina, estas aleaciones son el material con que se construyen los marcapasos.

El níquel se emplea también bajo la forma de aleaciones. Algunas de ellas son:

- **Metal Monel:** 65% Ni; 32% Cu, Fe y Mn. Se la emplea en la fabricación de tubos de condensación utilizados en las industrias química, farmacéutica y alimentaria.
- **Nicromel:** 60% Ni, 15% Cr y 25% Fe.
- **Alnico:** aleación compuesta por aluminio, cobalto y níquel; se emplea en la fabricación de imanes permanentes.

El cobre se utiliza puro para la fabricación de conductores eléctricos y en numerosas aleaciones entre las cuales se pueden mencionar: el bronce (Cu + Sn); el bronce fosforado (Cu + Sn + P), y el cobre de acuñar (Cu + Sn + Zn).

Muchos de los metales de transición se emplean como catalizadores en un número muy grande de procesos químicos. Los más importantes son el titanio, hierro, níquel y cobre. El hierro al igual que el vanadio se utiliza también bajo la forma de óxido.

La industria de los pigmentos utiliza compuestos de estos elementos como colorantes; por ejemplo: óxido de titanio (IV) como pigmento de pinturas blancas;

el cromo como alumbre de cromo y aluminio; el cromato de plomo (PbCrO_4) como pigmento rojo. También son utilizados el cobalto y el hierro.

En medicina, el isótopo radioactivo del cobalto (^{60}Co) es utilizado como fuente de radiación gama para el tratamiento de ciertos tumores cancerígenos en la denominada bomba de cobalto.

12.5 Elementos de transición en sistemas biológicos

Existe una cantidad apreciable de metales con funciones conocidas en sistemas biológicos. Algunos, como el Na y el Ca están presentes en grandes cantidades, mientras que otros como el Co están presentes en cantidades muy pequeñas. A pesar de constituir trazas en los sistemas biológicos resultan esenciales para que determinados procesos ocurran. La simple observación muestra que salvo el Mo todos los metales importantes, para los sistemas biológicos, no son más pesados que el Zn. Esto probablemente sea el resultado de la evolución que logra aprovechar los elementos más abundantes en la naturaleza.

Podríamos preguntar porqué no se emplean elementos más abundantes como el Ti y el Zr, lo que nos lleva a otra generalización. En general los metales de transición que son importantes en sistemas biológicos presentan estados de oxidación múltiples separados por pequeñas diferencias de potencial de manera tal que pueden transferir electrones en el sistema con relativa facilidad. Tanto el Ti como el Zr tienen un estado de oxidación estable en el medio biológico y su reducción requiere un potencial muy grande, tan grande como para perturbar otros procesos biológicos.

Las principales funciones de estos elementos pueden resumirse de la siguiente manera:

1. Catalizadores ácido-base y/o redox para ligandos.
2. Transportadores de ligandos y metales y almacenamiento de metales.
3. Formadores de estructuras para ambientes orgánicos.
4. Transportadores de carga.
5. Fotorreceptores.

El estudio de los compuestos que se encuentran en los sistemas biológicos, en general de carácter inorgánico, ha dado lugar al desarrollo de una nueva rama de la química que ha sido denominada *Química Bioinorgánica*.

Aquí solamente nos limitaremos a mencionar los procesos en los que intervienen algunos de estos elementos. Es importante señalar que el papel que juegan algunos elementos está muy bien descrito, sin embargo continuamente se descubren nuevas formas de actuar y procesos en los que tienen influencia, ya sea directa o indirecta.

El hierro es un componente de la hemoglobina, compuesto responsable del transporte de oxígeno en la sangre. El magnesio es parte importante de la molécula de clorofila que es la clave en el proceso de la fotosíntesis que realizan los vegetales. El cromo participa en los procesos por los cuales los seres vivos utilizan la glucosa. El manganeso participa en sistemas enzimáticos y se determinó que es esencial para aves y plantas; la concentración de manganeso es bastante elevada en el té. El cobalto forma parte de la composición de la vitamina B12 que se utiliza en el tratamiento de la anemia y también se sabe que participa en la producción de ADN y ARN. El níquel se encuentra en los tejidos; el cobre forma parte de enzimas que participan en la síntesis de hemoglobina y el único

alimento que lo contiene es el hígado. El cinc forma parte de algunas enzimas y se reconoce que es esencial en la producción de insulina y además se requiere en la respiración celular.

En la tabla siguiente se muestran los contenidos promedio de minerales que tiene una persona adulta.

Elementos principales	Contenido/g	Elementos trazas	Contenido/g
Ca	1000	F	2.6
P	780	Zn	2.3
S	140	Cu	0.072
K	140	I	0.013
Na	100	Mn	0.012
Cl	95	Cr	<0.002
Mg	19	Co	0.0015
Fe	4.2		

12.6 Zinc (Zn), Cadmio (Cd) y Mercurio (Hg)

Estos tres elementos se encuentran en la Tabla Periódica a continuación del grupo del cobre, plata y oro y poseen dos electrones s en su nivel de valencia. Estos elementos solamente tienen un estado de oxidación importante que es el II, hecho que se justifica en vista del elevado tercer potencial de ionización que tienen. El mercurio constituye una excepción a este comportamiento pues forma el ión mercurioso (Hg_2^{2+}) de cuyas propiedades nos ocuparemos más adelante.

Dado que estos elementos no presentan estados de oxidación múltiples, ni forman compuestos en los que las capas d no estén completas, es conveniente considerarlos como elementos que no pertenecen al grupo de los de transición. Otras diferencias entre los elementos de transición y el zinc, cadmio y mercurio, es que éstos últimos son más blandos, poseen puntos de fusión menores (el mercurio es líquido a temperatura ambiente). El cinc y el cadmio son más electropositivos que los elementos vecinos, sin embargo muestran la misma tendencia a formar complejos especialmente con el amoníaco, iones haluros, cianuro y aminas.

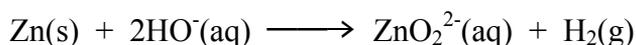
Los elementos de este grupo son relativamente poco abundantes pero se los conoce desde la antigüedad pues se encuentran localizados en depósitos y se pueden obtener con relativa facilidad de los minerales que los contienen. Algunos minerales contienen al cinc bajo la forma de óxido, carbonato y sulfato, sin embargo, el más importante es el sulfuro de cinc (ZnS) que se denomina **blenda de cinc**. El cadmio aparece asociado al cinc en estos minerales aunque en cantidades pequeñas. El único mineral importante del mercurio es el **cinabrio** (HgS).

Las propiedades más importantes de estos elementos se resumen en la tabla siguiente:

Propiedad	Zn	Cd	Hg
Punto de fusión [K]	692	594	234.3
Punto de ebullición [K]	1180	1040	630
ΔH_{vap} [kJ/mol]	130.4	112.0	61.4
$E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}^0)$ [V]	-0.7926	-0.4025	0.8535
Radio del ión M^{2+} [nm]	0.069	0.092	0.093

Los valores de los potenciales de reducción de estos elementos indican que el cinc y el cadmio son electropositivos mientras que el mercurio puede considerarse como "noble". El cinc y el cadmio se disuelven en ácidos no oxidantes liberando hidrógeno y produciendo los iones divalentes correspondientes. El mercurio, en cambio, es inerte frente a ácidos no oxidantes.

El cinc se disuelve en álcalis debido a su tendencia a formar diversas especies conocidas como iones cincato. En general se representan estas especies con la fórmula ZnO_2^{2-} , sin embargo las formas más correctas de representarlas son: $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ o $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. La reacción de formación del cincato puede esquematizarse de la siguiente forma:



El cadmio no reacciona con las bases en forma apreciable debido a que los iones de cadmio, análogos al cincato, no son estables.

Tanto el cinc como el cadmio reaccionan con facilidad con el oxígeno para formar los óxidos correspondientes. El mercurio, en cambio, reacciona con lentitud hasta aproximadamente 600 K donde la reacción ocurre a velocidad apreciable. El óxido formado (HgO) es inestable y se descompone en sus elementos. Esta capacidad del mercurio para "absorber" oxígeno y luego liberarlo fue muy importante en los estudios realizados por Lavoisier y Priestley sobre el oxígeno en los comienzos de la química.

Los tres elementos reaccionan con los halógenos, azufre y no metales como el fósforo en forma directa. El cinc y el cadmio forman aleaciones de importancia técnica, algunas de las cuales han sido mencionadas antes. El mercurio se combina con numerosos metales con mayor o menor dificultad formando aleaciones que se denominan **amalgamas**. Algunas amalgamas presentan una composición definida como si fueran verdaderos compuestos (por ejemplo, Hg_2Na) y algunos metales directamente no forman amalgamas tal como es el caso del hierro. En general las amalgamas se emplean en diversos procesos como agentes reductores en soluciones acuosas.

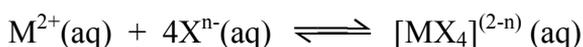
En cuanto al comportamiento químico de estos elementos se puede decir que el cinc y cadmio son semejantes mientras que el mercurio muestra diferencias marcadas. Tal como es de esperar, el hidróxido de cadmio, $\text{Cd}(\text{HO})_2$, es más básico que el de cinc, $\text{Zn}(\text{HO})_2$, que puede ser considerado como anfótero. En contraste, el hidróxido de mercurio, $\text{Hg}(\text{HO})_2$, es una base muy débil.

Las estructuras de los haluros marcan también una diferencia marcada del mercurio con respecto al cinc y cadmio. Mientras que los haluros de cinc y cadmio son fundamentalmente iónicos y cristalizan en estructuras laminares, los haluros del mercurio son netamente covalentes.

El mercurio es bastante inerte en comparación con el cinc y cadmio, esta propiedad es considerada una manifestación del efecto de par inerte que fuera discutido en el capítulo 6 donde se describen las propiedades de los elementos del Grupo IV.

Los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} son semejantes al Mg^{2+} hasta el punto de formar muchas sales *isomorfas* (es decir que cristalizan con la misma estructura).

Otra diferencia entre el mercurio y el cinc y cadmio se encuentra en la estabilidad de los complejos que forman. En general, los de mercurio son mucho más estables tal como lo muestran las constantes de equilibrio para la reacción:



X	K		
	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
Cl^-	1	10^3	10^{16}
Br^-	10^{-1}	10^4	10^{22}
I^-	10^{-2}	10^6	10^{30}
NH_3	10^9	10^7	10^{19}
CN^-	10^{16}	10^{18}	10^{41}

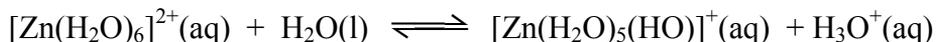
Los óxidos de cinc y cadmio se pueden obtener por descomposición térmica de los carbonatos o nitratos y por reacción directa de los metales con oxígeno. El óxido de cinc es normalmente de color blanco, sin embargo, por calentamiento adquiere color amarillo; el de cadmio que es amarillo verdoso cambia a negro. Estos cambios de color se atribuyen a la pérdida de oxígeno y la consecuente creación de defectos en las redes cristalinas de los sólidos; al enfriar el óxido, el oxígeno es reincorporado y el color vuelve a ser el de partida.

Los hidróxidos se obtienen por precipitación directa de soluciones a las que se les agrega un álcali y sus solubilidades son bastante bajas. El hidróxido de cinc es soluble en exceso de base por formación del ión cincato. El hidróxido de cadmio es insoluble en exceso de base pero si se emplea amoníaco ambos hidróxidos se redisuelven por formación de complejos como $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Tanto el cinc como el cadmio forman sulfuros, seleniuros y telururos, todos sólidos cristalinos e insolubles en agua. Estos compuestos adoptan una de dos estructuras cristalinas, la de la blenda de cinc o la de la *wurtzita* (forma estable del sulfuro de cinc a temperaturas elevadas). Salvo el cadmio en el óxido, estos elementos adoptan una coordinación tetraédrica en todos los compuestos con oxígeno, azufre, selenio y teluro.

Se conocen todos los haluros de cinc y cadmio destacándose el marcado carácter iónico que presentan los fluoruros. Las estructuras de los haluros sólidos han sido discutidas en el capítulo correspondiente a los elementos del Grupo VII (halógenos).

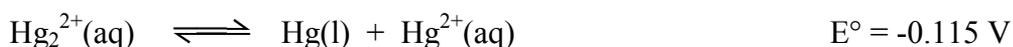
Las oxosales de estos elementos, tales como nitratos, sulfatos, sulfitos, carbonatos y percloratos son solubles en agua, y, tal como se dijo antes, muy parecidas a las correspondientes sales de magnesio. Los iones hidratados son ácidos fuertes debido a la hidrólisis que sufren:



En cuanto a los compuestos complejos que forman estos elementos se puede decir que, debido a que presentan una capa d completa no habrá energía de estabilización por el campo de los ligantes. Por este motivo, su estereoquímica está determinada por factores de naturaleza electrostática y geométricos vinculados con el tamaño de los iones y los ligandos. De esta forma, el mayor tamaño del cadmio permite que adopte una coordinación octaédrica en el óxido, mientras que el cinc presenta una coordinación tetraédrica pues se ubica en los huecos tetraédricos de la estructura formada por el empaquetamiento de los iones óxido. Tanto el cinc como el cadmio presentan compuestos complejos con coordinación octaédrica, sin embargo, la coordinación preferida es la tetraédrica.

Tal como se indicó antes, la química del mercurio difiere de la del cinc y cadmio en muchos aspectos, siendo, tal vez, el más destacado, la formación del ión mercurioso. Este ión, que presenta una unión Hg-Hg, puede obtenerse con facilidad mediante la reducción de sales mercurícas aunque también el proceso inverso es bastante favorable. Una de las pruebas más importantes a favor de la existencia de este ión es que el hipotético ión Hg^+ debería tener un electrón desapareado y por lo tanto ser paramagnético; sin embargo, los compuestos mercuriosos son todos diamagnéticos.

Para poder comprender bien la química del ión mercurioso es necesario exponer algunos datos termodinámicos que ponen en evidencia los aspectos esenciales de los equilibrios entre el Hg (I) y Hg (II). Los potenciales de reducción para algunas reacciones de importancia son:



y el valor de la constante de equilibrio para esta última reacción resulta aproximadamente igual a $6 \cdot 10^{-3}$, indicando que el ión mercurioso es estable por muy poco margen frente a la dismutación y en consecuencia, cualquier agente complejante que aumente la estabilidad del ión mercurioso provocará la dismutación. Los valores de los potenciales indican que solamente aquellos agentes oxidantes con potenciales comprendidos entre -0.79 y -0.85 V podrán oxidar al mercurio a Hg (I) pero no a Hg (II). Esto se cumple siempre y cuando no haya un exceso del oxidante pues si esto ocurre la conversión a Hg (II) es completa. No es posible obtener el hidróxido, sulfuro ni el óxido mercurioso por precipitación de soluciones acuosas. Los compuestos mejor caracterizados son los haluros.

El óxido mercurioso rojo se obtiene por descomposición térmica, en condiciones suaves, del nitrato mercurioso o mercurioso y por reacción directa del metal con oxígeno. Este óxido presenta una estructura en cadenas -Hg-O-Hg- orientadas en forma de zig-zag. El sulfuro mercurioso precipita en solución acuosa por el agregado de sulfuro bajo la forma de un sólido de color negro muy insoluble. Esta

forma negra es inestable con respecto a la forma roja (mineral cinabrio) en la cual se transforma por calentamiento.

El fluoruro mercúrico es prácticamente iónico y cristaliza en una estructura del tipo fluorita y se hidroliza con mucha facilidad (proviene de la neutralización de un ácido y una base débiles). En marcado contraste, los otros haluros son netamente covalentes.

Tanto el cinc como el cadmio puede obtenerse del mineral que los contiene por tostación, para convertir el sulfuro en los óxidos y posterior reducción de los mismos con coque. La purificación puede realizarse por destilación y si el mineral contiene cadmio éste se separa en el mismo proceso de destilación gracias a la gran diferencia en los puntos de ebullición.

En el caso del mercurio, la obtención es más simple pues el sulfuro (cinabrio) se convierte en el óxido por calentamiento con oxígeno y luego el óxido se descompone liberando mercurio gaseoso a aproximadamente 780 K.

MURAL DE LA CIENCIA

La pervivencia de la sociedad debe basarse necesariamente en algo más que el razonamiento egoísta de los individuos que la componen, y nos alivia descubrir, por suerte, que no somos por naturaleza totalmente racionales y egoístas.

CISPLATINO: EL MAS FUERTE Y SILENCIOSO

El cáncer es un enemigo difícil de vencer. De alguna manera se apodera de una célula que ha funcionado correctamente por años y toma el control de ella causando una desordenada reproducción, que genera a su vez, más células defectuosas.

Este enemigo parece imparable y muchas veces lo es, sin embargo los científicos han logrado encontrar muchos aliados en esta guerra contra el cáncer; uno de ellos es la molécula conocida como cisplatino.

El cisplatino es una molécula cuyo nombre oficial (sistemático) es cis-diaminodicloroplatino (II) y está formada por dos átomos de cloro, dos moléculas de amoníaco unidas todas a un átomo de platino. Esta molécula se conoce en dos formas denominadas cis y trans que tienen, a pesar de ser tan parecidas, propiedades diferentes.

El cisplatino también conocido en la literatura científica como cis-DDP, es la forma más efectiva para combatir el cáncer; la otra forma, el trans-DDP también muestra actividad contra el cáncer pero mucho menor.

El cis-DDP es capaz de penetrar en el núcleo de las células cancerígenas sin ser detectado por los mecanismos de defensa celulares; una vez allí se mantiene oculto hasta que comienza la etapa de reproducción celular. El trans-DDP parece actuar de la misma manera pero, una vez dentro del núcleo celular, es descubierto por el sistema inmunológico de la célula y es expulsado antes de llegar a la etapa de la reproducción.

¿Cómo es posible esto? Bien, la investigación científica ha arrojado algo de luz sobre el problema. Aparentemente ambas moléculas del DDP pueden ingresar fácilmente a la célula y ligarse a las moléculas de ADN que encuentran formando lo que se denomina un **aducto** del ADN.

La clave parece residir en el hecho que el cis-DDP se une con dos anillos adyacentes de **guanina** en la molécula de ADN mientras que el trans-DDP produce una variedad de enlaces cruzados entre bases adyacentes con uno o más nucleótidos en medio. Todas las células tienen un mecanismo por el cual notan y reparan las irregularidades cuando es posible. En el caso del trans-DDP el error es tan obvio que los aductos producidos son reconocidos y removidos en cuestión de horas. Sin embargo, el cis-DDP pasa inadvertido pues la alteración producida no es tan evidente y cuando llega el momento de la duplicación del ADN el proceso es interferido por estas irregularidades.

A pesar que el cis-DDP es mucho más tóxico para las células cancerígenas también ataca a las células normales por lo que se explican los efectos

secundarios, que sufren los pacientes, en los tratamientos de quimioterapia. De todos modos, la información reunida con respecto a este compuesto servirá para que en un futuro se pueda desarrollar una droga que derrote definitivamente al cáncer.

13. ELEMENTOS DE LA SEGUNDA Y TERCERA SERIE DE TRANSICIÓN

			Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag							
			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au							

Los elementos de un grupo determinado, perteneciente a la segunda o tercera serie de transición poseen propiedades químicas similares a los elementos más livianos del grupo; sin embargo, también presentan notorias diferencias. Por esta razón es que se debe tener cuidado cuando se intenta predecir el comportamiento de estos elementos sobre la base del de sus congéneres más livianos.

Debe recordarse que en los elementos del grupo de los lantánidos se produce la denominada contracción de los lantánidos que afecta el tamaño de los átomos. Por este motivo, hay una diferencia no significativa entre los tamaños iónicos y atómicos de los elementos de la segunda serie con respecto a los de la tercera serie de transición. Los átomos e iones de los elementos de la primera serie de transición son significativamente más pequeños que los elementos de la segunda y la tercera serie de transición.

En cuanto a los estados de oxidación se puede decir que en la segunda y tercera serie se observan estados de oxidación elevados en oxocompuestos tal como ocurre en la primera serie, sin embargo en este caso se trata de compuestos que no son tan fáciles de reducir como es el caso del ión molibdato (MoO_4^{2-}). Los compuestos análogos de los elementos de la primera serie son agentes oxidantes poderosos.

Se puede decir que, la química en solución acuosa, de estos elementos está representada principalmente por especies aniónicas complejas (oxo y cloro complejos). Una excepción a este enunciado la constituyen el rutenio, rodio, paladio y platino que también dan lugar a la formación de especies catiónicas complejas.

Estados de oxidación de los elementos de la segunda y tercera serie de transición

d^2s^2	d^3s^2	d^3s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
III IV	II, III IV, V	II, III IV, V VI	II, III IV, V VI, VII	II, III IV, V VI, VII VIII	II, III IV, VI	II, III IV	I, II III
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
III IV	II, III IV, V	II, III IV, V VI	II, III IV, V VI, VII	II, III IV, V VI, VIII	II, III IV, V VI	II, III IV, V VI	I III

13.1 Circonio (Zr) y Hafnio (Hf)

Por el efecto de la contracción de los lantánidos, el radio atómico de estos elementos es prácticamente el mismo (0.145 y 0.144 nm respectivamente) lo que hace que la química de estos dos elementos sea semejante. Los iones + IV tienen mucha carga y no poseen niveles d parcialmente llenos que pudieran originar preferencias estereoquímicas.

Estos elementos difieren del titanio, al tener más óxidos básicos, una química en solución algo más extensa y que con frecuencia alcanzan los números de oxidación más altos (VII y VIII). El circonio se encuentra distribuido en la corteza terrestre sin que se hayan localizado depósitos concentrados. Los minerales más importantes son la *badeleyita* (ZrO_2) y el *circón* ($ZrSiO_4$). La semejanza entre circonio y hafnio es tal que, en general el hafnio se encuentra presente en todos los minerales que contienen circonio y su separación es complicada.

El circonio metálico es semejante al titanio en su dureza y por su resistencia a la corrosión. Para su obtención se emplea el proceso Kroll.

Tanto el circonio como el hafnio son resistentes a la acción de los ácidos y para su disolución se utiliza ácido fluorhídrico que implica la formación de fluorocomplejos aniónicos estables. A elevadas temperaturas, el circonio reacciona con el oxígeno aunque lo hace con mayor facilidad con el nitrógeno, por lo que se obtiene una mezcla del nitruro con el óxido (Zr_2ON_2).

Se conocen los tetrahaluros de circonio con cloro, bromo, yodo y flúor. El cloruro puede obtenerse por reacción del cloro con circonio calentado o por acción del cloro sobre una mezcla del óxido y carbón en caliente. En presencia de humedad se hidroliza con facilidad produciendo un oxocloruro estable:



Los bromuros y yoduros son similares a los cloruros. El fluoruro es un sólido blanco cristalino que sublima a 903 °C. Tiene una estructura octacoordinada con antiprismas cuadrados unidos por átomos compartidos de flúor.

El agregado de una base a una solución que contiene Zr (IV) produce la precipitación del óxido hidratado ($ZrO_2 \cdot xH_2O$) de color blanco y aspecto gelatinoso. Por calentamiento de este precipitado se produce la deshidratación proceso que genera un sólido blanco insoluble (ZrO_2) que presenta una gran dureza y resistencia al ataque de los ácidos y álcalis. Estas propiedades hacen que se lo utilice en la fabricación de crisoles y como material refractario.

Un aspecto interesante es que una de las formas del ZrO_2 , la badeleyita, tiene una estructura en la cual el circonio está heptacoordinado tal como se muestra en la Figura 13-1.

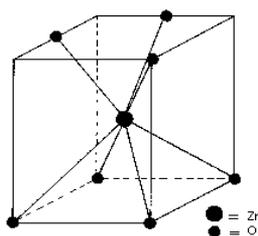


FIGURA 13-1: Estructura de la badeleyita (ZrO_2) en la cual el circonio está heptacoordinado

Este óxido se presenta también en otras dos formas que contienen al circonio con coordinación octaédrica.

Al igual que el ZrO_2 , el HfO_2 posee también una estructura en la que los átomos metálicos son heptacoordinados.

Los circonatos, son compuestos que se pueden preparar combinando óxidos, hidróxidos, nitratos, etc. de otros metales con compuestos similares de circonio, y quemando las mezclas de 1000 a 2500 °C.

En cuanto al comportamiento en solución acuosa, no se tiene indicación positiva de la existencia de Zr^{+4} o ZrO^{+2} ,. Parecer dominar alguna forma polimérica del ZrO^{+2} (ión circonilo). En soluciones muy ácidas, existen en solución iones $Zr(OH)^{+3}$. La misma conducta se observa para el hafnio +IV, formando $Hf(OH)^{+3}$.

Con respecto a los estados de oxidación inferiores al +IV, los compuestos más conocidos en el estado de oxidación +III, son los trihalogenuros de cloro, bromo y yodo para ambos elementos.

13.2 Niobio (Nb) y Tantalio (Ta)

Si bien estos elementos son metálicos, presentan algunas características no metálicas en su estado de oxidación +V.

La abundancia de estos elementos es casi la misma y aparecen asociados al hierro. Ambos elementos se pueden separar por destilación de sus haluros (en general se emplea el pentacloruro) y se los obtiene como metales por vía electroquímica. Ambos son metales brillantes de alto punto de fusión y resistentes a los ácidos. Su disolución se logra con facilidad empleando una mezcla de ácidos fluorhídrico y nítrico, pues se forman fluorocomplejos estables.

Su química en solución acuosa está dominada por especies aniónicas y no presentan prácticamente complejos catiónicos. Los compuestos más importantes son los haluros y oxohaluros que, en general, son volátiles y con gran tendencia a hidrolizarse. Solo el niobio forma compuestos en estados de oxidación bajos en soluciones acuosas.

Los óxidos de niobio y tantalio (Nb_2O_5 y Ta_2O_5) pueden obtenerse por deshidratación de los óxidos hidratados (precipitados blancos gelatinosos), tostando sus sulfuros o carburos y también, en el caso del tantalio, por reacción directa del metal con oxígeno. Estos óxidos son polvos densos de color blanco relativamente inertes. Son poco atacados por los ácidos, excepto el ácido fluorhídrico. También pueden disolverse por fusión con un sulfato ácido alcalino o con carbonatos o hidróxidos alcalinos. De esta manera es posible obtener isopolianiones.

Tanto el niobio como el tantalio forman en solución acuosa oxoaniones poliméricos semejantes a los que forman el molibdeno y el tungsteno.

Los fluoruros pueden obtenerse por reacción directa con flúor del metal, pentóxido o los cloruros. Son sólidos volátiles (ver tabla siguiente) que forman líquidos y vapores incoloros.

	$T_{\text{fusión}} [K]$	$T_{\text{ebullición}} [K]$
NbF_5	353	508
TaF_5	368	502

En estado sólido forman un **tetrámero** (asociación de cuatro moléculas) cuya estructura se muestra en la Figura 13-2.

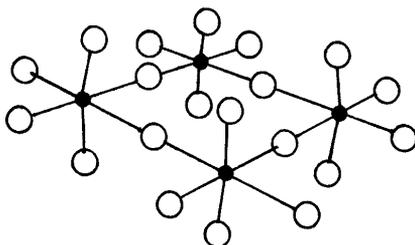
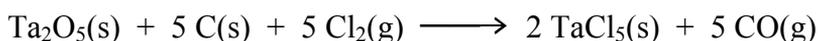
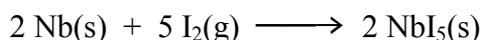


FIGURA 13-2: Estructura del tetrámero que forman los fluoruros de Nb y Ta.

La acción del flúor sobre los metales y los pentóxidos también da lugar a la formación de fluoro complejos, cuya composición depende en grado sumo de las condiciones. La adición de CsF al niobio en HF al 50% precipita CsNbF₆. El [NbF₆]⁻ es, normalmente, el más alto fluoro complejo de Nb⁺⁵ formado en solución. Existen también fluorocompuestos cristalinos de tantalio, tales como KTaF₆, K₂TaF₇ y K₃TaF₈.

Los pentahaluros de niobio y tantalio se preparan de distintas formas; por ejemplo, haciendo reaccionar los metales con exceso del halógeno o a través de reacciones utilizando el óxido, a temperaturas entre 580 y 700 K:



Los cloruros tienen propiedades catalíticas y como tales son utilizados en química orgánica. Los seis pentahaluros son sólidos. Son solubles en varios líquidos orgánicos, tales como tetracloruro de carbono y éteres. Se funden y hierven entre 200 y 300 °C y pueden sublimar sin descomposición en una atmósfera del halógeno apropiada.

Se conocen los oxohaluros cuya fórmula general es: MOX₃ (M = Nb o Ta; X = Cl, Br, I). Los oxocloruros y oxobromuros son sólidos volátiles, blancos y amarillos respectivamente. Sin embargo, son menos volátiles que los pentahalogenuros correspondientes. El niobio y el tantalio, forman complejos en estado de oxidación +V con ligantes oxígeno (alcóxidos diméricos), nitrógeno (dialquilamidas), azufre (ditiocarbamatos) e hidruros. No se conocen sales simples como sulfatos, nitratos, etc.

En el estado de oxidación inferior (IV) se conocen los dióxidos de ambos elementos que presentan una estructura de rutilo desordenada. También existen los disulfuros (MS₂) y halogenuros. De estos últimos, se conocen todos, excepto el TaF₄. El tetrafluoruro de niobio es un sólido paramagnético, no volátil de color negro. Todos los tetracloruros y tetrabromuros son sólidos de color negro o café oscuro. El NbI₄, se obtiene al calentar a 300 °C el NbI₅.

13.3 Molibdeno (Mo) y Tungsteno (W)

Estos elementos se caracterizan por presentar muchos estados de oxidación con variadas estereoquímicas, factores que hacen que la química de estos elementos sea la más compleja de todos los elementos de transición.

En lo que respecta a su abundancia, metalurgia y propiedades metálicas ambos elementos son notablemente similares. El principal mineral del molibdeno es la *molibdenita*, MoS_2 , aunque también existen otros en los cuales se encuentra bajo la forma de molibdato como la *wolfenita*, PbMoO_4 . El tungsteno se encuentra casi exclusivamente bajo la forma de tungstatos en minerales tales como, la *wolframita* que es una mezcla de FeWO_4 y MnWO_4 , la *scheelita*, CaWO_4 y la *stolzita*, PbWO_4 .

Los minerales de molibdeno contienen generalmente pequeñas cantidades de sulfuro de molibdeno que puede ser concentrado por flotación y luego por tostación se obtiene el óxido, MoO_3 , el que puede ser reducido con hidrógeno para obtener el metal. En este caso no es conveniente efectuar la reducción con carbón debido a la formación de carburos.

Los minerales de tungsteno se concentran mediante procesos mecánicos y magnéticos, luego se los funde con hidróxido de sodio; al producto obtenido se lo disuelve en agua con lo que resultan soluciones de tungstato de sodio a partir de las cuales puede obtenerse el óxido, WO_3 , por acidificación. El óxido hidratado es calentado para eliminar el agua y luego se reduce con hidrógeno para obtener el metal. Ambos metales se obtienen originalmente en forma de polvo y tienen un color gris mate; sin embargo, cuando se convierten a la forma masiva por fusión se tornan en sustancias brillosas, color blanco plateado, con apariencia y propiedades típicamente metálicas.

Los metales no son atacados por los ácidos con facilidad; el ácido nítrico produce un ataque inicial sobre el molibdeno pero su superficie se pasiva rápidamente. Ambos metales se disuelven en una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico. A bajas temperaturas ambos metales no reaccionan con el oxígeno, sin embargo al elevar la temperatura ambos producen el trióxido correspondiente. Lo mismo ocurre para la reacción con cloro, sin embargo, con el flúor reaccionan aún a temperatura ambiente.

Hay algunas similitudes superficiales en la química de los elementos de los períodos 5 y 6 y la de los elementos del período 4. El estado divalente, bien definido para el Cr, no está bien determinado para el Mo y el W, excepto en los compuestos con fuertes enlaces M-M; además la alta estabilidad del Cr^{3+} en sus complejos no tiene su contraparte en la química del Mo y el W. El cromo, el molibdeno y el tungsteno forma óxidos con un número de oxidación +VI. Sin embargo, el CrO_3 es altamente oxidante, mientras que el de MoO_3 y WO_3 no cumplen con esta característica.

En solución acuosa y en el estado de oxidación (VI) forman oxoaniones tetraédricos, MO_4^{2-} , cuyas sales con metales alcalinos son solubles. Al acidificar las soluciones que contienen estos oxoaniones se producen reacciones de polimerización dando lugar a la formación de compuestos diferentes cuya composición depende de las condiciones experimentales.

La reducción de compuestos de Mo y W (VI) conduce a la formación de oxoespecies en el estado de oxidación (V) cuya característica principal es que tienen enlaces $\text{M}=\text{O}$ y $\text{M}-\text{O}-\text{M}$. Los estados de oxidación inferiores (III y IV)

pueden obtenerse en solución acuosa pero son inestables y sensibles a la acción del oxígeno del aire.

Se conocen numerosos óxidos de estos elementos, los más simples son los trióxidos, MO_3 ($M = Mo$ y W), Mo_2O_5 , y los dióxidos, MO_2 , ($M = Mo$ y W). También se han preparado una gran variedad de óxidos no estequiométricos cuyas estructuras son complejas. La coordinación más común es la octaédrica.

Los trióxidos, productos finales de la reacción con oxígeno o de la tostación de los sulfuros, son solubles en medio alcalino formando molibdatos y tungstatos. El MoO_3 es un sólido color blanco a la temperatura ambiente, pero que cambia al amarillo cuando se calienta; se funde a $795\text{ }^\circ\text{C}$ para dar un líquido amarillo oscuro. El trióxido de molibdeno presenta una estructura en capas en la cual cada átomo de molibdeno se encuentra rodeado por un octaedro deformado de átomos de oxígeno. El WO_3 es un sólido color amarillo limón, tiene una forma ligeramente distorsionada de la estructura cúbica del trióxido de renio.

Existe gran número de óxidos de composición MoO_x ($2 < x < 3$) que se obtienen calentando simplemente MoO_3 con Mo a $700\text{ }^\circ\text{C}$, ó WO_3 con W a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o bien, calentando los trióxidos al vacío.

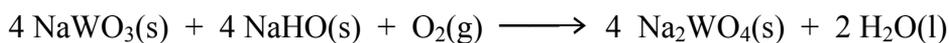
Ambos metales forman una serie de óxidos denominados *azul de molibdeno* y *azul de tungsteno* que se preparan por reducción en medio ácido de los molibdatos y tungstatos. Los óxidos azules, llamados también azul de molibdeno y azul de tungsteno, se obtienen por reducción suave (por ejemplo con Sn^{2+} , SO_2 , SH_2 , etc.) de soluciones ácidas de molibdatos y tungstatos, o de suspensiones de MoO_3 y WO_3 en agua.

Los óxidos azules de molibdeno contienen iones óxido e hidróxido. Algunas de las estructuras conocidas de los óxidos azules de molibdeno se muestran en la tabla siguiente.

Nº de oxidación promedio del Mo	Cristalinos	amorfos
5.76	$MoO_{2.88} \cdot H_2O$	$MoO_{2.88} \cdot xH_2O$
5.66	--	$H[Mo_3O_9]$
5.50	$MoO_{2.5}(HO)_{0.5}$	$MoO_{2.75} \cdot xH_2O$
5.20	$MoO_{2.60} \cdot xH_2O$	--
5.00	$MoO_{2.0}(HO)$	--

Por reducción del tungstato de sodio con hidrógeno a temperaturas elevadas se obtiene una sustancia químicamente inerte que tiene un aspecto similar al del bronce y que se denomina *bronce de tungsteno*. Hay otros caminos para obtener el bronce de tungsteno que emplean tungstatos de sodio y potasio. Los bronces de tungsteno son sustancias no estequiométricas cuya fórmula general es: Na_nWO_3 ($0 < n \leq 1$) en los casos en que contengan sodio. Sus colores varían desde el amarillo oro para $n \approx 0.9$ hasta el violeta para $n \approx 0.3$. Son sustancias inertes y poseen propiedades semi-metálicas; particularmente por su aspecto y en el hecho de que conducen la corriente eléctrica por medio de electrones. Son insolubles en agua y

en todos los ácidos excepto el fluorhídrico. Son agentes reductores y se oxidan por acción del oxígeno en medio alcalino formando tungstatos (IV):



Las propiedades semi-metálicas de los bronce de tungsteno se deben a la imposibilidad de distinguir entre los átomos de W^{V} y W^{VI} en el reticulado, lo que hace que los átomos de tungsteno sean equivalentes entre sí. Los n electrones sobrantes por mol (en exceso sobre el número de WO_3) se distribuyen sobre toda la red y se deslocalizan en bandas de energía similares a las de los metales.

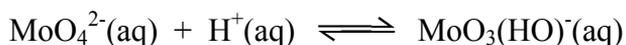
Los molibdatos y tungstatos son compuestos de fórmula general $\text{M}_2^{\text{I}}\text{MoO}_4$ y $\text{M}_2^{\text{I}}\text{WO}_4$ y sus cristales tienen los iones discretos MoO_4^{2-} y WO_4^{2-} tetraédricos. Estos aniones no son tan oxidantes como su análogo del cromo, CrO_4^{2-} .

Uno de los aspectos más salientes de la química del molibdeno y tungsteno es la formación de una gran variedad de ácidos oxigenados del tipo polimolibdato (VI) y politungstato (VI). Estos poliácidos pueden dividirse en dos clases:

1. Los isopoliaácidos y sus aniones, que contienen únicamente molibdeno y tungsteno además de oxígeno e hidrógeno.
2. Los heteropoliaácidos y sus aniones, que contienen algún otro elemento.

Todos los polianiones contienen grupos octaédricos MO_6 lo que implica que para pasar de los tungstatos o molibdatos a los polianiones debe producirse un aumento en el número de coordinación del metal. No está aclarado porque solo pueden polimerizarse ciertos iones oxometálicos, porque con estos metales y porque en el caso del cromato, por ejemplo, la polimerización se detiene en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Es seguro que debe intervenir la capacidad de los orbitales metálicos y del oxígeno para dar enlaces π $\text{M}=\text{O}$ ($\text{M}=\text{metal}$), como así también, debe estar involucrada la fuerza básica de los átomos de oxígeno y la capacidad de la especie protonada inicial $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$ para expandir su esfera de coordinación por unión a moléculas de agua.

Cuando se acidifica una solución alcalina de molibdatos o tungstatos de iones de metales alcalinos, se produce una reacción de condensación que pasa por etapas bien definidas. De todas estas etapas la más simple es la primera que puede representarse mediante la reacción:



Las etapas siguientes son mucho más complejas, y en algunos casos, no hay pruebas suficientes como para asegurar un conocimiento completo. A pesar de que los procesos, por los cuales las soluciones acidificadas de tungstatos originan isopolianiones, la geometría de los mismos difiere notablemente. Solamente el ión $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, tiene un análogo en el molibdeno.

Los heteropoliaácidos y sus sales se forman cuando se acidifican soluciones alcalinas que, además de contener los molibdatos y tungstatos, tienen otros aniones como sulfato, fosfato y silicato. Se conocen cerca de 35 elementos que pueden actuar como heteroátomos (reemplazando a los cationes de los metales alcalinos).

Tanto en los hetero como en los iso-polianiones, el molibdeno y el tungsteno se encuentran siempre en el centro de un octaedro formado por átomos de oxígeno. La estructura general del sólido puede construirse por unión de estos octaedros a

través de sus vértices y aristas pero nunca compartiendo caras. En las Figuras 13-3 y 13-4 se muestra el octaedro básico y algunas de las estructuras que pueden obtenerse por unión de dichos octaedros como se indicó.

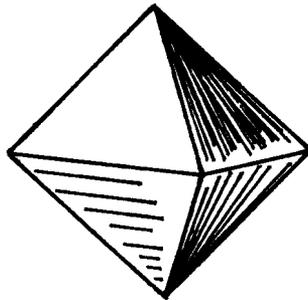


FIGURA 13-3: Octaedro básico de los polianiones de Mo y W.

La estructura de la Figura 13-5 representa al anión octamolibdato, $[\text{Mo}_9\text{O}_{26}]^{4-}$, y la estructura de la Figura 13-6 corresponde a la unidad de $\text{W}_{12}\text{O}_{46}$ en el ión dodecatungstato.

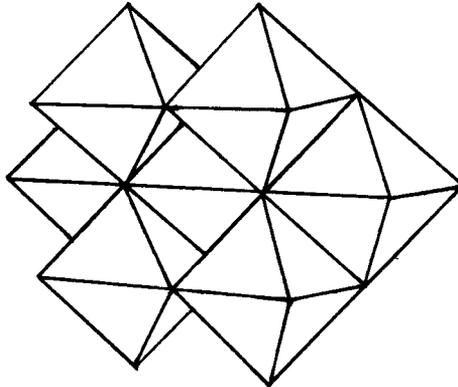


FIGURA 13-4: Esquema de una estructura obtenida por combinación de los octaedros básicos de la Figura 13-3 que corresponde al anión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$.

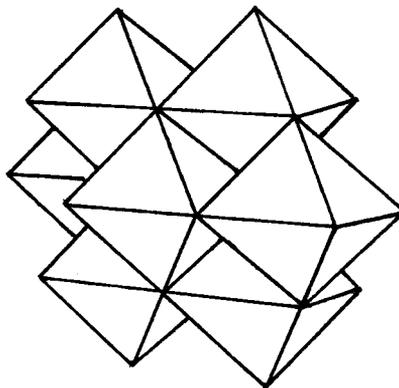


FIGURA 13-5: Estructura del anión octamolibdato $[\text{Mo}_9\text{O}_{26}]^{4-}$

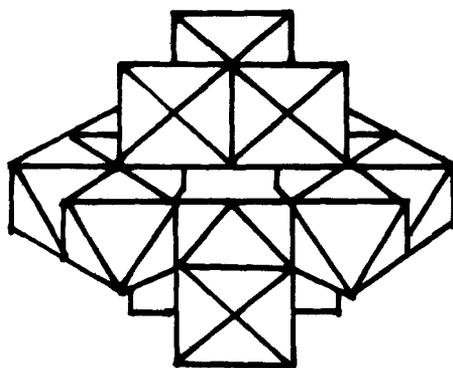


FIGURA 13-6: Estructura de la unidad de $W_{12}O_{46}$ en el ión dodecatungstato

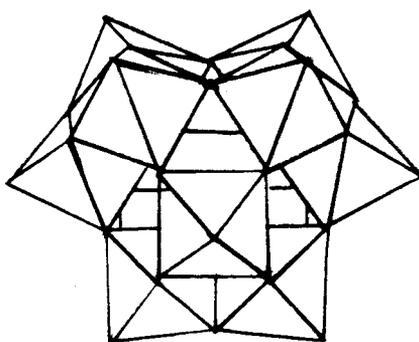


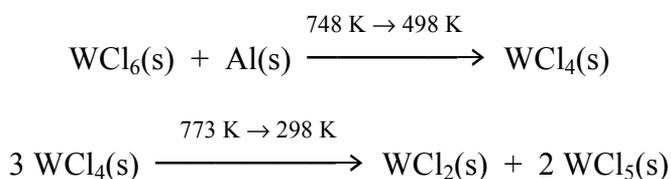
FIGURA 13-7: Estructura de los heteropolianiones 12-molibdo y 12-tungstato cuya fórmula general es $[X^{+n}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$.

En la estructura de la Figura 13-7 se representa a los heteropolianiones 12-molibdo y 12-tungstato cuya fórmula general es $[X_n Mo_{12} O_{40}]^{(8-n)-}$. La estructura $[X^{+n} Mo_{12} O_{40}]^{(8-n)-}$ se llama a menudo estructura de Keggin, en honor a su descubridor. Posee simetría tetraédrica total (T_d) y aunque es muy compacta, acomoda una variedad de heterocátiones que difieren considerablemente en tamaño.

Los heteroátomos pueden ser P (V); As (V); Ti (IV) y Zr (IV) para el caso del compuesto de molibdeno y B (III); Ge (IV); P (V); As (V) y Si (IV) para el compuesto de tungsteno.

Existen una serie de estructuras de este tipo de creciente complejidad lo mismo que compuestos y estructuras análogas formadas con otros elementos actuando como heteroátomos.

El molibdeno y el tungsteno forman haluros con todos los halógenos; los fluoruros, que se obtienen por reacción directa del metal con flúor (hexafluoruros), se hidrolizan con facilidad generando ácido fluorhídrico. La reacción con cloro conduce a la formación del hexacloruro de tungsteno (WCl_6) y el pentacloruro de molibdeno ($MoCl_5$). El método más utilizado para la obtención del tetracloruro de tungsteno es por reducción con aluminio del hexacloruro en condiciones controladas tal como se muestra en las reacciones siguientes:



Estos metales también forman compuestos con los no metales, en particular boro, carbono, nitrógeno y silicio; que se caracterizan por su dureza, propiedades refractarias e inercia química. En su mayoría son compuestos de tipo intersticial que pueden prepararse por reacción directa de los elementos a temperaturas elevadas en atmósfera inerte o reductora. El producto de la reacción depende de la temperatura y de las cantidades relativas de los reactivos.

De los sulfuros conocidos, solo son importantes el MoS_2 , Mo_2S_5 , MoS_3 . Los sulfuros de tungsteno, WS , y WS_3 , son similares a sus análogos en el molibdeno. El MoS_2 se puede preparar por combinación directa de los elementos, calentando óxido de molibdeno (IV) en presencia de sulfuro de hidrógeno, o fundiendo óxido de molibdeno (IV) con una mezcla de azufre y carbonato de potasio. Es el sulfuro más estable a altas temperaturas, y los otros que son más ricos en azufre, vuelven a él cuando se los calienta en el vacío.

Ambos elementos forman una serie muy grande de complejos cuyo estudio está fuera de los alcances de esta obra por lo que no serán tratados.

El molibdeno y el tungsteno se emplean en la fabricación de aceros. Aún pequeñas cantidades de estos elementos confieren una notable dureza y una gran tensión a la tracción al acero. Los denominados *aceros rápidos*, que contienen W y Cr, se emplean en la fabricación de herramientas de corte que se caracterizan por conservar su dureza aún a temperaturas cercanas al rojo. El tungsteno también se emplea en grandes cantidades para la fabricación de filamentos de lámparas incandescentes.

El molibdeno es uno de los elementos de transición biológicamente activo. Actualmente se conocen más de una docena de enzimas que dependen del molibdeno. La enzima de molibdeno más importante (que también contiene hierro) es la nitrogenasa.

Esta enzima está presente en bacterias que reducen el N_2 al ión amonio, que las plantas usan para la síntesis de proteínas. Otra enzima es la sulfito oxidasa, que oxida el perjudicial ión sulfito al inocuo ión sulfato en nuestro hígado. Ahora bien, ¿por qué un metal tan poco abundante tiene tanta importancia biológica?. Hay varias razones posibles: El ión molibdato es muy soluble en agua a valores de pH cercanos a la neutralidad, lo que facilita su transporte por los fluidos biológicos. El ión tiene carga negativa, lo que lo hace más apropiado para diferentes entornos que los cationes de los metales de transición del período cuatro. Este elemento tiene una amplia gama de estados de oxidación, cuyos potenciales redox se traslapan con los de sistemas biológicos. Al ser un ácido de Lewis blando, el molibdeno (VI) exhibe una marcada preferencia por enlazarse con una base de Lewis blanda como el sulfuro, otro importante componente de estas enzimas.

También se conocen enzimas de tungsteno, y estas se encuentran en ciertas bacterias. La *archaea* hipertérmicas dependen de manera específica de tungsto-

enzimas para su funcionamiento. Puestos que estas bacterias soportan temperaturas muy elevadas, en algunos casos se atribuye que la enzima utiliza tungsteno en vez de molibdeno por que el tungsteno tiene un enlace metal-ligante más fuerte, y esto le permite que la enzima funcione a altas temperaturas sin desintegrarse.

13.4 Tecnecio (Tc) y Renio (Re)

Estos elementos se diferencian mucho del elemento correspondiente de la primera serie, el manganeso:

- a- No existe analogía con el Mn^{2+} y solo se conocen algunos complejos para este estado de oxidación
- b- La química de cationes es poco importante en cualquier estado de oxidación, incluso en los complejos.
- c- Los dos elementos poseen una química extensa. El Tc, en los estados de oxidación IV y VII; y el renio principalmente en III, IV, V y VII.
- d- Los oxoaniones MO_4^- son oxidantes muchos más débiles que el permanganato.

Aunque la posición en la Tabla Periódica que ocupa el renio fue pronosticada mucho tiempo atrás, recién en el año 1925 fue confirmada su existencia mediante el análisis de su espectro de rayos-X. Actualmente el renio se obtiene como subproducto en la tostación del mineral de molibdeno (MoS_2) y de los residuos de la fundición de minerales de cobre. El tecnecio es muy escaso y su origen se debe a la desintegración del uranio. Todos los isótopos del tecnecio son radiactivos. El ^{99}Tc ($2,12 \cdot 10^5$ años), se recobra en cantidades del orden de kilogramos a partir de los residuos de procesos de fisión. Puede haber en la tierra, de hecho, más ^{99}Tc que Re.

El renio se emplea principalmente en la aleación Re-Pt soportada sobre alúmina, para el reformado catalítico de petróleos. El nucleído de poca duración ^{99m}Tc , $t_{1/2} = 6$ horas, obtenido por captura de neutrones del ^{98}Mo , se usa extensamente hoy día, para técnicas de diagnóstico por conteo corporal.

Ambos elementos tienen un aspecto similar al del platino. El punto de fusión del renio (3453 K) es el más alto después del tungsteno (3673 K). Tanto el renio como el tecnecio reaccionan con el oxígeno a temperaturas por encima de los 680 K formando los óxidos M_2O_7 . Los oxoácidos pueden obtenerse disolviendo los metales con ácido nítrico concentrado o con ácido sulfúrico en caliente. Las aplicaciones y usos de estos elementos son muy escasas; por ejemplo el renio se emplea junto con el tungsteno para hacer filamentos de lámparas especiales.

Los óxidos mejores caracterizados, son los heptóxidos y los inferiores pueden prepararse por descomposición térmica de sales adecuadas o calentando una mezcla del heptóxido con exceso del metal. Si las soluciones de renatos o tecnatos (MO_4^-) son saturadas con sulfuro de hidrógeno (H_2S) en HCl 2M a 6 M, se produce la precipitación de los heptasulfuros (MS_7). Para el renio, los únicos haluros en los estados de oxidación VI y VII son los compuestos volátiles, ReF_6 y ReF_7 . La fluoración del Tc a 400 °C da TcF_6 que se hidroliza rápidamente para dar un óxido hidroso de color negro. El tetracloruro se obtiene como cristales paramagnéticos de color rojo por la acción del tetracloruro de carbono sobre el Tc_2O_7 .

La formación de los iones TcO_4^- y ReO_4^- constituye uno de los aspectos más importantes de su química. Se pueden obtener por oxidación de cualquier compuesto de tecnecio o renio, en solución acuosa, con ácido nítrico, peróxido de hidrógeno u otro agente oxidante fuerte. Ambos iones son tetraédricos tanto en solución como en fase sólida.

13.5 Metales del grupo del Platino

Este grupo está compuesto por los elementos: rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino.

Todos son elementos escasos siendo el platino el más abundante ($\approx 10^{-6}\%$). Los minerales que contienen platino en general traen asociados otros metales nobles como el cobre, plata y oro. Los métodos empleados para la extracción de estos metales dependen de su concentración relativa en los minerales que se utilizan. Uno de los minerales más importantes es el sulfuro de níquel y el cobre sudafricano. Este mineral se concentra físicamente por gravedad o por flotación. El producto es fundido con cal, coque y arena; la capa de níquel y cobre que se obtiene se funde con sulfato de sodio (Na_2SO_4) para formar una capa superior de sulfuros de cobre, Cu_2S , y sodio, Na_2S y una capa inferior de sulfuro de níquel, NiS . Esta última, luego de ser separada, es sometida a un proceso de tostación para convertir el sulfuro en óxido. La última etapa consiste en la reducción con carbón para obtener el metal, que en estado líquido, es colocado en moldes para formar electrodos. La capa que contiene el cobre se somete al mismo proceso y finalmente se moldea para obtener electrodos. Al realizar una electrólisis con estos electrodos resulta la aparición de productos de oxidación anódicos que se depositan bajo el ánodo, que reciben el nombre de barras anódicas. Estos depósitos contienen metales del grupo del platino además de plata y oro. El refinamiento de los metales del grupo del platino se puede realizar utilizando distintos caminos, en general complejos, que han sido mejorados con el tiempo para lograr aumentar su eficiencia llegando a obtenerse los metales con purezas superiores al 99.5%.

En algunas de las etapas se aprovechan algunas propiedades de estos elementos que se ponen de manifiesto a través de reacciones químicas específicas. Entre ellas podemos mencionar, por ejemplo, la inercia química del osmio y rutenio frente a los ácidos. En cambio el paladio es bastante soluble en ácido nítrico. El osmio y el rutenio son atacados por fundentes alcalinos oxidantes (peróxido de sodio, mezcla de hidróxido de sodio con clorato de sodio); hecho que permite solubilizar los metales como osmatos y rutenatos. El oro puede precipitarse de soluciones de los cloruros mediante una reducción con sulfato ferroso (FeSO_4).

Prácticamente todos los compuestos binarios o complejos de estos metales se descomponen por encima de los 470 K dando el metal.

El agregado de álcalis a las soluciones que contienen los haluros o nitratos de estos elementos, provoca la precipitación de los óxidos hidratados. Todos estos óxidos son generalmente impuros, pues arrastran otros iones y muchas veces forman coloides con facilidad.

Todos los elementos del grupo del platino forman compuestos de alta complejidad con los elementos no metálicos o semi-metálicos como el azufre, selenio, telurio, fósforo, arsénico, bismuto, estaño y plomo. Dentro de los compuestos que se obtienen hay muchos que presentan estequiometría definida,

pero hay un número muy grande de compuestos no estequiométricos que son estables a temperaturas y composición del sistema diferentes.

La química de estos elementos presenta algunas similitudes, sin embargo existen diferencias importantes en propiedades tales como los estados de oxidación, estereoquímica, etc. Las similitudes pueden resumirse de la siguiente manera:

- a. Se conoce un número grande de óxidos, sulfuros, fosfuros, etc. siendo los más importantes los haluros.
- b. En solución acuosa, solamente existen como especies complejas. El Ru (II); Rh (III) y Pd (II) forman iones que solamente tienen moléculas de agua en su esfera de coordinación, si en la solución no hay otros iones más que el perclorato (ClO_4^-). En cualquier otro caso, aún en las denominadas soluciones simples, las especies presentes son muchas más y en general poco conocidas.
- c. Además de los carbonilos binarios formados por todos los elementos, a excepción del paladio y platino, los metales forman haluros de carbonilos y otros carbonilos complejos. Todos los elementos presentan una gran tendencia a formar enlaces con el carbono (especialmente en el caso de compuestos orgánicos denominados olefinas, moléculas con enlaces $\text{C}=\text{C}$, y compuestos acetilénicos, moléculas que contienen enlaces $\text{-C}\equiv\text{C-}$).

Los óxidos anhidros pueden obtenerse de diversas formas. Por reacción directa con el oxígeno el rutenio produce el dióxido (RuO_2) de color negro azulado y cuya estructura es la del rutilo. En la práctica es muy difícil preparar este óxido con alto grado de pureza, pues generalmente se obtiene un producto defectuoso en oxígeno y que contiene la cantidad correspondiente de Ru (III) en lugar del Ru (IV). El mismo producto puede obtenerse por tostación del sulfuro o por reacción del cloruro con oxígeno. Los tetróxidos de rutenio y osmio (RuO_4 y OsO_4) son sólidos cristalinos volátiles y muy venenosos. El tetróxido de rutenio amarillo naranja, se forma cuando las soluciones ácidas que contienen rutenio, se oxidan por MnO_4^- , Cl_2 o HClO_4 caliente. El tetróxido de osmio incoloro, se obtiene con mayor facilidad y como oxidante fuerte basta el HNO_3 . Las destilaciones en primer lugar del OsO_4 , y a continuación del RuO_4 , se usan para separarlo de los metales restantes de la familia. Es en particular peligroso para los ojos pues en contacto con la materia orgánica se reduce a un óxido negro, propiedad que en la práctica se emplea para colorear preparados biológicos. Ambos óxidos tienen estructura tetraédrica y son agentes oxidantes poderosos.

También se conocen varios óxidos mixtos de estos elementos, como por ejemplo el óxido mixto de rutenio y bario, BaRuO_3 ; cuya estructura consiste en un empaquetamiento compacto de capas de BaO_3 y octaedros de RuO_6 , existiendo además enlaces intermetálicos entre los átomos de rutenio. El oxorutenato (RuO_4^{2-}) naranja y poco estable, se obtiene por fusión de los compuestos de Ru con Na_2O_2 y posterior disolución del fundido en agua.

Para el Rodio y el Iridio, se conocen muchos complejos octaédricos, diamagnéticos y cinéticamente inertes, similares a los de Co(III), pero se diferencian de estos porque los complejos halogenados se forman fácilmente y, excepto en circunstancias especiales para el Rh, la reducción de complejos trivalentes no conduce a los divalentes. Por fusión de Rh con NaCl en Cl_2 , seguida

de solución en agua y cristalización, se obtiene el $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$. La adición de OH^- a este ión color rosa produce el óxido hidratado (Rh_2O_3), que si se disuelve en HClO_4 diluído da $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. El Rh(III), es muy difícil de oxidar, por lo que solo se conocen algunos compuestos inestables de Rh(IV). Los complejos octaédricos de Ir(IV) son estables y poseen un electrón desapareado. Para el estado de oxidación III, se conocen complejos de Rodio, y los principales son carboxilatos binucleares diamagnéticos. En el estado de oxidación I, el Rodio y el Iridio forman complejos diamagnéticos plano-cuadrados o pentacoordinados, por reducción del Rh(III) e Ir(III) en presencia del ligando.

De todo el grupo, el paladio y el platino son los más reactivos. El paladio se disuelve en ácido nítrico, proceso que se acelera por la presencia de oxígeno y óxidos de nitrógeno. Si el metal está finamente dividido se disuelve en ácido clorhídrico en presencia de cloro u oxígeno.

El platino es mucho más resistente al ataque de los ácidos siendo soluble solamente en agua regia (mezcla de una parte de ácido nítrico con tres de ácido clorhídrico), sin embargo, este elemento es mucho más reactivo de lo que generalmente se supone. De hecho, se conocen más de setenta reacciones redox y de descomposición, que son catalizadas por el platino metálico.

Tanto el paladio como el platino son fácilmente atacados por los óxidos alcalinos fundidos, en especial los peróxidos, y por el flúor y el cloro a altas temperaturas. Cuando se emplea material de laboratorio de platino se debe tener presente que este metal reacciona, a altas temperaturas, con fósforo, silicio, plomo, arsénico, antimonio, azufre y selenio. El uso inadecuado del material de platino provoca la impurificación del mismo con lo cual se lo inutiliza para posteriores usos.

El paladio y el platino se caracterizan también por tener una gran capacidad para absorber hidrógeno molecular. Por ejemplo, a 350 K y 1 atm de presión, el paladio, es capaz de absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno; lo que corresponde aproximadamente a la formación de un compuesto cuya estequiometría sería: $\text{PdH}_{0.7}$. El paladio compacto si es calentado se vuelve permeable al hidrógeno por lo que se lo usa en la construcción de válvulas para aplicaciones especiales.

El cloruro paladioso (PdCl_2), se obtienen por cloración de paladio. A temperaturas superiores a los 550 °C, se produce la forma α inestable, mientras que por debajo de dicha temperatura, aparece la forma β . El PtCl_2 , también posee estas dos formas.

El cloruro platínico (PtCl_4) se obtiene en forma de cristales pardo rojizos por calentamiento del ácido cloroplatínico, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{PtCl}_6$, en corriente de cloro. Es soluble en agua y en HCl. El cloruro análogo de Pd (IV) no existe.

Los complejos de Pd (II) y platino (II) son plano-cuadrados o pentacoordinados, con fórmulas generales, ML_4^{2+} , ML_5^{2+} , ML_3X^+ , cis-trans ML_2X_2 , MX_4^{2-} y ML_3X_2 , siendo L un ligando neutro y X un ión mononegativo. Los de Pd (II) son termodinámica y cinéticamente menos estables que sus análogos de Pt(II). La inercia cinética de los complejos de Pt(II) y Pt(IV), es la causa de que desempeñen un papel muy importante en el desarrollo de la química de coordinación. Tanto el Pd(II) como el Pt(II), forman sales isomorfas derivadas del ión $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ con M = Ni, Pd y Pt.

En el estado de oxidación IV, existen escasos complejos de Pd (IV). No obstante el Pt (IV), forma muchos complejos octaédricos térmicamente estables e inertes,

desde el punto de vista cinético, que varían desde los catiónicos, como el $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, hasta los aniónicos, como el $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Del grupo, los más importantes son los hexacloroplatinatos de sodio o potasio, los cuales se utilizan como materiales de partida para la síntesis de otros compuestos.

Este grupo de elementos se utiliza fundamentalmente como catalizadores soportados. Dado que la actividad catalítica de estos metales depende de su grado de división y para lograr el mínimo tamaño de partícula se recurre a depositarlos sobre algún soporte, en general alúmina. También se los utiliza muy a menudo, en forma de malla o alambre, para la fabricación de contactos eléctricos.

El platino se utiliza en múltiples y esenciales aplicaciones, mientras que nuevos usos para el platino se desarrollan constantemente. El sector de mayor utilización de platino es la industria internacional de joyería. En 1999, la demanda de platino para joyería representó más de la mitad de la demanda total de platino. Este metal precioso es altamente valorado por su belleza y pureza, junto con sus particulares propiedades. Aunque en Europa y Estados Unidos, la pureza normal es 95%, en ciertos países la pureza puede caer hasta 85%. El color del platino, su fuerza y dureza, así como su resistencia al deslustre, son algunas de las ventajas de este metal en joyería. El primer mercado mundial de joyería de platino es Japón, donde este metal es muy popular y está muy de moda. Sin embargo, este mercado se ha visto afectado por la situación de la economía japonesa en los últimos años. Al mismo tiempo, la demanda de platino ha experimentado un fuerte crecimiento en China, un mercado que podría superar a Japón en un futuro próximo.

El platino, junto con el paladio y el rodio, son los principales componentes de los catalizadores que reducen en los vehículos las emisiones de gases, como hidrocarburos, monóxido de carbono u óxido de nitrógeno. Los catalizadores convierten la mayor parte de estas emisiones en dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua, que resultan menos dañinos. Este es el segundo sector de mayor uso de platino. La demanda de platino para catalizadores comenzó a crecer de forma significativa en los años setenta cuando se aprobó la legislación de aire limpio (*Clean Air*) en Estados Unidos y en Japón. Muchos otros países siguieron esta política desde entonces. Sin embargo, en la última década, se ha producido una importante sustitución del platino por el paladio en los catalizadores en Estados Unidos, principalmente debido al menor costo relativo y a la mayor eficiencia del paladio. En Europa, el platino se usó más extensamente que el paladio debido a que es un elemento esencial en los coches diesel. Los más recientes acontecimientos del mercado del paladio, a finales de la década de los noventa, junto con los avances tecnológicos, han llevado a una vuelta al uso del platino. Igualmente, en los últimos años, la demanda de platino para catalizadores ha experimentado un crecimiento considerable en los países emergentes que han introducido nuevas legislaciones medioambientales. En definitiva, se espera que la demanda de platino para esta aplicación crezca como consecuencia de la aprobación de regulaciones y normas de emisión de vehículos, cada vez más estrictas.

Otros usos del platino son: en la producción de unidades de disco duro en ordenadores y en cables de fibra óptica; en fertilizantes y explosivos; como una gasa para la conversión catalítica de amoníaco en ácido nítrico; como aditivo de

los carburantes para impulsar la combustión y reducir las emisiones del motor; como catalizador en la producción de elementos biodegradables para los detergentes domésticos; en la producción de plástico reforzado con fibra de vidrio y en los dispositivos de cristal líquido (LCD); como un catalizador de refinado en la industria del petróleo; en drogas anticancerígenas y en implantes.

13.6 Plata (Ag) y Oro (Au)

Al igual que el cobre, estos elementos poseen un solo electrón s en su última capa y los orbitales d completos. Sin embargo, a pesar de esta semejanza en la estructura electrónica, no hay muchas similitudes entre la química de estos elementos y la del cobre. Aún en los casos de compuestos con la misma estequiometría, se encuentra que las estructuras son diferentes.

La única especie catiónica, a parte de los complejos, estable de la plata es el ión Ag (I), y el Au (III) se encuentra en solución bajo la forma de especies complejas aniónicas, del tipo $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$. En el caso de la plata +I, la esteoquímica depende fuertemente de la naturaleza del ligante predominando la coordinación 2 aunque existen ligandos que dan lugar a la formación de complejos tetracoordinados.

Los elementos se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza donde aparecen al estado libre o formando sulfuros y arseniuros. La plata también aparece como cloruro de plata (AgCl). Este metal se obtiene como subproducto en el tratamiento de los minerales de cobre y plomo. Tanto la plata como el oro se extraen de los minerales con soluciones de cianuro en presencia de oxígeno y luego se los reduce con cinc metálico. Finalmente se purifican por vía electroquímica (electrodeposición).

La plata es un metal lustroso, blando y maleable de color blanco. Su conductividad térmica y eléctrica es la mayor entre todos los elementos. Químicamente hablando, la plata, es menos reactiva que el cobre excepto en la reacción con los sulfuros que rápidamente ennegrecen la superficie del metal. La plata se disuelve en ácidos oxidantes y en soluciones de cianuro en presencia de oxígeno o peróxido.

El oro es un metal amarillo que posee la mayor ductibilidad y maleabilidad de todos los metales conocidos. Es muy poco reactivo no siendo atacado por el oxígeno ni por el azufre; sin embargo reacciona con los halógenos y agua regia. El oro también se disuelve en soluciones que contienen cianuros formando el ión complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

El estado de oxidación más común de la plata es el +I. En solución acuosa existe como ión Ag^+ hidratado. Se conocen varias sales solubles y otras, como los haluros, muy poco solubles. Aunque los haluros AgCl y AgBr, tienen estructura del tipo del NaCl, parece ser que las interacciones $\text{Ag}\dots\text{X}$ poseen un gran carácter covalente. El AgF es el único haluro que forma hidratos, como el $\text{AgF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los haluros restantes se precipitan por adición de X^- a los soluciones de Ag(I). El agregado de un álcali a las soluciones de Ag (I) produce el precipitado del óxido argentoso. El sulfuro de hidrógeno burbujeado en soluciones de Ag (I) provoca la precipitación del sulfuro de plata, Ag_2S , de color negro, y que es el compuesto más insoluble de la plata ($\text{p}K_{\text{sp}} \approx 50$). La capa negra que cubre la superficie de los objetos de plata está constituida por el sulfuro que puede eliminarse fácilmente por reducción con aluminio en una solución diluida de carbonato de sodio.

La química del oro monovalente está limitada a sus compuestos de coordinación.

El ión Au^+ no existe en solución, a semejanza de lo que ocurre con el Cu^+ , en solución se dismuta a Au^0 y especies derivadas del Au (III).

El óxido de oro (III), Au_2O_3 , se descompone a 150°C en Au y O_2 . Por cloración del Au a 200°C se forma el cloruro áurico, Au_2Cl_6 , en forma de cristales rojos, que por calentamiento a 160°C se transforma en cloruro auroso, AuCl .

En solución acuosa, en general, predominan iones complejos. El ión dicianoaurato(I), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, se forma fácilmente disolviendo oro en soluciones cianuradas en presencia de aire o peróxido de hidrógeno. Disolviendo oro en agua regia o Au_2Cl_6 en HCl, se forma una solución que deposita por evaporación cristales amarillos de $[\text{H}_3\text{O}][\text{AuCl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El ión tetracloroaurato (III) se hidroliza con bastante facilidad a $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$

Tanto la plata como el oro tienen aplicaciones médicas específicas. El ión plata es un bactericida, y se colocan soluciones diluidas de nitrato de plata en los ojos de bebés recién nacidos para evitar infecciones. Los compuestos de oro, como el fármaco auranofina, se usan en el tratamiento de la artritis.

14. REFLEXIÓN SOBRE CIENCIA

En todas las sociedades, la gente especula sobre la forma que adoptará el cambio social y las oportunidades y los problemas que habrán de afrontar en algún momento del futuro. Los cálculos racionales individuales en los contextos sociales pueden servir para determinar nuestro futuro, ya sea como un progreso inexorable hacia una sociedad racional o como una némesis.

La ciencia desempeña una papel fundamental como fuente de conocimiento cada vez más fiable, como fuerza progresiva y liberadora. Las actividades científicas como las tecnológicas contribuyen de forma auténtica y significativa al desarrollo del conocimiento. Es difícil establecer con exactitud la relación actual entre ciencia y tecnología. Lo más adecuado sería concebir la ciencia y la tecnología como actividades parcialmente distintas, aunque cada vez más interrelacionadas, implicadas ambas en la generación de nuevos conocimientos y competencias.

La ciencia es el borde cortante de un proceso constante de racionalización. El progreso científico conduce a una utopía en la que la naturaleza humana se puede expresar por completo, donde toda acción es una acción individual libre basada en el cálculo racional individual, pero los seres humanos, incluso cuando pueden hacerlo, no dedican sus energías de forma exclusiva, ni tampoco de forma preferente, al cálculo racional en busca de sus objetivos individuales.

Por otra parte, los experimentos de laboratorio de psicología social indican que no todo el mundo actúa sobre la base del interés racional individual. Los experimentos realizados hasta la fecha no nos permiten afirmar hasta qué punto se comportan los individuos de forma racional e individualista en la sociedad, pero nos permiten cuestionar la afirmación de que somos por naturaleza totalmente egoísta y racionales.

Entonces, la utopía cientificista hace lo que puede hacer, por principio, una descripción inadecuada de una sociedad posible. La sociedad debe ser estable en las condiciones creadas por su propio funcionamiento. Pero nadie ha podido demostrar que una sociedad basada exclusivamente en el cálculo racional de los intereses individuales puede cumplir esas exigencias mínimas.

Cuando el cálculo racional de los intereses individuales se convierte en base de todos los actos en la sociedad, la sociedad deja de existir, se desintegra el marco en el que hay que realizar todos los cálculos racionales.

De modo que la pervivencia de la sociedad debe basarse necesariamente en algo más que el razonamiento egoísta de los individuos que la componen, y nos alivia descubrir, por suerte, que no somos por naturaleza totalmente racionales y egoístas.

Adaptado de "Sobre Ciencia"- Barry Barnes-.(1987). Editorial Labor Barcelona

15. PROBLEMAS Y PREGUNTAS PARA CADA CAPITULO

Los problemas cuyo número está resaltado en negrita tienen su respuesta al final de grupo de problemas al que pertenecen.

PROBLEMAS Y PREGUNTAS GENERALES

Problema 1: Determinar el carácter ácido-base de la solución que resulta de disolver en agua:

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| a) Sulfuro de hidrógeno | k) Sulfito de sodio |
| b) Sulfuro de sodio | l) Hidrógeno sulfito de sodio |
| c) Hidrógeno sulfuro de sodio | m) Acido sulfuroso |
| d) Sulfato de sodio | n) Hidrógeno fosfato de potasio |
| e) Hidrógeno sulfato de sodio | ñ) Dihidrógeno fosfato de potasio |
| f) Acido sulfúrico | o) Acido fosfórico |
| g) Acetato de sodio | p) Acido carbónico |
| h) Acido acético | q) Hidrógeno carbonato de sodio |
| i) Nitrito de amonio | r) Carbonato de sodio |
| j) Cloruro de sodio | |

Problema 2: Dados los siguientes reactivos, I) formular la ecuación que represente el cambio químico; II) determinar el sentido del desplazamiento de la reacción.

- Hidróxido de sodio + ácido clorhídrico
- Amoníaco + ácido nítrico
- Amoníaco + ácido nitroso
- Sulfuro de manganeso (II)(s) + ácido clorhídrico
- Cloruro de amonio + hidróxido de calcio(s)
- Carbonato de calcio(s) + dióxido de carbono(aq)
- Hidróxido de potasio + ácido acético
- Hidróxido de sodio + ácido sulfúrico
- Hidróxido de sodio (en exceso) + ácido sulfúrico
- Hidróxido de calcio(s) + ácido clorhídrico
- Acido acético + ácido clorhídrico
- Sulfuro de sodio + dióxido de carbono(aq)
- Cloruro de sodio + ácido clorhídrico
- Acetato de sodio + hidróxido de potasio
- Nitrato de potasio + ácido clorhídrico

Problema 3: Balancear por el método ión-electrón y determinar si serán posibles las siguientes reacciones químicas:

- $\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
- $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{KClO}_3 \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{KIO}_3$
- $\text{SH}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{MnO}_4^{2-} \longrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2(\text{s})$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{MnO}_2(\text{s})$

Problema 4: Para la reacción:



¿Qué volumen de manganato de potasio 0.25 M será necesario para obtener 35 g de bióxido de manganeso?

Problema 5: ¿Cuántos gramos de hipoclorito de sodio habrá en 60 ml de una solución si al hacerlos reaccionar con amoníaco oxida 35 ml de solución de una base cuya concentración es 0.3 N?

Problema 6: ¿Qué volumen de permanganato de potasio 0.2 M se necesitará para oxidar 20 ml de ácido sulfídrico 0.25 N? Justifique su respuesta.

Problema 7: Determinar el carácter ácido-base de la solución que resulta de disolver en 300 ml de ácido sulfuroso 0.23 N 1.38 gramos de hidróxido de sodio. Justificar su respuesta.

PROBLEMAS SOBRE ESTRUCTURA ATOMICA Y MOLECULAR

Problema 1: Escriba la estructura electrónica de las siguientes moléculas según la notación de Orbitales Moleculares (OM-CLOA): Li_2 ($Z=3$); LiH ($Z_{\text{H}}=1$; $Z_{\text{Li}}=3$). Indique el orden de enlace y el porcentaje de carácter iónico de cada molécula. Los momentos dipolares experimental y calculado para el LiH son 5.9 D y 7.7 D.

Problema 2: Explique qué es un orbital atómico híbrido y para qué se utilizan.

Problema 3: En la molécula de dióxido de carbono, el carbono utiliza híbridos sp para formar los enlaces σ con los átomos de oxígeno. Muestre gráficamente cómo se forman los enlaces π en esta molécula. Indique todas las estructuras posibles para esta molécula.

Problema 4: Indique qué orbitales híbridos utiliza el átomo central de las siguientes moléculas y la geometría de las mismas: a) H_2O ; b) NH_3 ; c) CH_4 ; d) C_2H_6 ; e) SH_2 ; f) SF_6 ; g) PCl_5 .

Problema 5: Explique qué significa que un electrón presenta comportamiento dual.

Problema 6: Justifique porqué no se observa comportamiento dual en objetos macroscópicos.

Problema 7: Enuncie y explique el principio de incertidumbre de Heisenberg. A su juicio, ¿cuál es la consecuencia más importante de este principio y por qué?

Problema 8: Explique la diferencia que hay entre los conceptos: órbita de Bohr y orbital atómico.

Problema 9: Explique qué es el método CLOA y para qué se lo utiliza.

Problema 10: Muestre gráficamente las distintas formas de superposición que presentan los orbitales s entre sí; los p entre sí; y los s con los p .

Problema 11: Indique los criterios utilizados para clasificar los orbitales moleculares.

Problema 12: ¿Qué entiende por función de onda? Indique el significado de cada uno de los números cuánticos.

Problema 13: Explique qué entiende por Orbital Atómico Híbrido y en base a ellos indique la geometría de las siguientes moléculas o iones: $\text{SO}_4^{=}$; SO_2 ; BrF_4^-

Problema 14: Dos tipos de orbitales atómicos híbridos son los sp^3 y sp^3d^2 . De un ejemplo de cada uno utilizando elementos del Grupo VI e indique la geometría molecular de cada uno.

Problema 15: Basándose en la teoría del Orbital Molecular explique el significado de Orden de Enlace e indique cuál de las siguientes especies tendrá mayor orden de enlace: H_2 e H_2^-

Problema 16: Enuncie las reglas de Pauli y Hund para el llenado de los niveles de energía de un átomo. Cite un ejemplo de la aplicación de cada una.

PROBLEMAS SOBRE HIDROGENO Y AGUA

Problema 1: Usando la ecuación de Nernst, calcule el potencial del electrodo de hidrógeno a pH = 0, a pH = 7 y a pH = 14, cuando la presión parcial de hidrógeno es 1 atm.

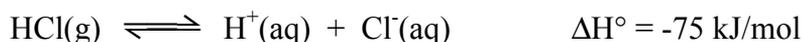
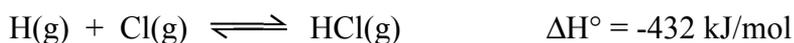
Problema 2: Obtención industrial de hidrógeno: en función de los dos métodos conocidos en la industria para la producción de hidrógeno, a partir de coque o gas natural, determine mediante cuál de los dos procesos se obtiene un mayor volumen de H₂(g), suponiendo que disponemos de:

a) un sólido de 1.61 kg de peso constituido en un 100 % de carbono;

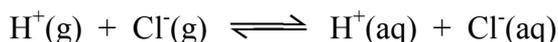
b) un cilindro de 3 m³ de volumen, que contiene gas de los pantanos (100% Metano). Densidad del metano = 0.716 g/l. Considerar que el rendimiento de las distintas operaciones es el ideal de 100% y CNPT para el gas.

Problema 3: Explique el significado del término enlace por puente de hidrógeno. Ilustre su respuesta haciendo referencia a las propiedades del agua.

Problema 4: El potencial de ionización del hidrógeno es 1310 kJ/mol y su afinidad electrónica vale -72.8 kJ/mol. Sabiendo además que:



a) Calcule el ΔH° para la reacción:



b) Si el ΔH° (hidratación) del Cl⁻ es -317 kJ/mol, calcule la entalpía de hidratación del protón. Explique el valor obtenido en comparación con los correspondientes al Na⁺ (-411 kJ/mol); Li⁺ (-511 kJ/mol) y K⁺ (-349 kJ/mol)

Problema 5: Indique un método para obtener hidrógeno en el laboratorio y explique cómo recogería el gas, qué impurezas tendría y cómo las eliminaría.

Problema 6: Discuta las estructuras de los compuestos binarios formados por el hidrógeno con sodio, nitrógeno y yodo. Escriba las reacciones de estos compuestos con el agua.

Problema 7: Explique el significado del término hidrólisis y dé al menos cuatro ejemplos que respalden su respuesta.

Problema 8: Describa brevemente las propiedades químicas del hidrógeno y explique por qué se lo considera único en muchos aspectos.

Problema 9: Explique el significado de los términos: eutroficación y lluvia ácida.

Problema 10: Asigne un compuesto binario del hidrógeno a cada una de las propiedades que se mencionan a continuación:

a) Uno que se hidroliza rápidamente en agua fría.

b) Uno que se inflama espontáneamente en el aire.

c) Uno que por electrólisis en estado fundido, produce hidrógeno en el ánodo.

d) Uno que en agua produce un ácido diprótico.

e) Uno que en agua produce una base débil.

Respuestas:

Problema 1: a $\text{pH} = 7$ $E = 0.413$ y a $\text{pH} = 14$ $E = 0.826$

Problema 2: a) 6010.36 l; b) 12028.8 l

ELEMENTOS DEL GRUPO 1 Y 2

Problema 1: Describir las etapas necesarias para la obtención de magnesio metal a partir del agua de mar.

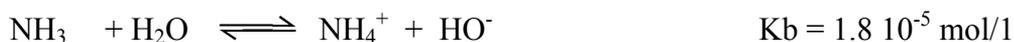
Problema 2: Explique porqué el Li tiene la mínima energía de ionización y el potencial de reducción más alto de todo el grupo de los metales alcalinos.

Problema 3: Compárese, mediante las ecuaciones químicas correspondientes, el comportamiento del litio, sodio, potasio y magnesio cuando estos elementos se queman en atmósfera de oxígeno.

Problema 4: Detállense las diversas etapas de la obtención del carbonato sódico por el proceso Solvay, incluyendo las ecuaciones correspondientes.

Problema 5: Describa las reacciones químicas causantes de la formación de cuevas de calizas y de estalactitas y estalagmitas.

Problema 6: A partir de los valores de las constantes de los siguientes equilibrios:



Calcular la concentración máxima de ión magnesio que puede existir en una solución 0.2 M de amoníaco y 0.1 molar de cloruro amónico. Puede suponer que el cloruro de amonio se encuentra totalmente dissociado en sus iones.

Problema 7: Una solución contiene iones sodio, berilio y magnesio. Indique en forma esquemática, mediante reacciones químicas, como podría separar estos tres iones.

Problema 8: ¿Qué tipos de agua dura se conocen, y en qué difieren entre sí? Describa los diversos métodos que pueden emplearse para ablandar las aguas duras.

Problema 9: Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a la obtención de las siguientes sustancias: potasio metálico; monóxido de sodio; hidróxido de sodio; nitrato de bario a partir de sulfato de bario; peróxido de bario y bromuro de sodio.

Problema 10: ¿Cómo varía la estabilidad térmica de los carbonatos en el Grupo II, es decir, en los elementos alcalinotérreos?

Problema 11: Compare los potenciales de reducción del potasio, calcio y galio y explique las variaciones observadas.

Problema 12: ¿Qué es el efecto fotoeléctrico? Cite alguna aplicación práctica del mismo.

Problema 13: Explicar porqué las soluciones acuosas de cloruro de sodio son neutras al tornasol mientras que las de carbonato de sodio dan reacción alcalina.

Problema 14: Se sabe que una sal, de color blanco, contiene ión sodio y uno de los dos iones, carbonato o bicarbonato. ¿Cómo puede determinar cuál de los dos iones es el que está presente?

Problema 15: ¿Qué métodos generales se utilizan para obtener los metales del Grupo II? De una ecuación como ejemplo de cada uno.

Problema 16: ¿Qué efecto tiene una solución acuosa de nitrato de berilio sobre el tornasol? ¿A qué reacción química se debe este efecto?

Problema 17: Escriba las ecuaciones químicas que ocurren en los siguientes procesos: se funde hidróxido de potasio con potasio metal; se añade óxido de calcio al agua; se trata una solución acuosa de hidróxido de sodio con un exceso de dióxido de carbono; se añade peróxido de sodio a agua fría.

Problema 18: Indique algunas aplicaciones importantes de la cal viva.

Problema 19: Escriba las ecuaciones químicas correspondientes al proceso de quemado de magnesio en presencia de aire y se tratan luego con agua los productos resultantes.

Problema 20: El agua de mar contiene 0.13% de Mg. ¿Cuánta agua haría falta para obtener 10 ton de Mg, si el proceso tiene un rendimiento del 80%?

Problema 21: ¿Por qué el hidróxido de litio se utiliza como absorbente de dióxido de carbono en vehículos espaciales en lugar del hidróxido de sodio que es mucho más barato?

Problema 22: Explicar por qué los metales son mejores conductores del calor que los no-metales.

Problema 23: Indique tres características comunes al litio y magnesio.

Problema 24: ¿A qué se atribuyen las similitudes diagonales que existen entre el litio y el magnesio y el berilio y el aluminio?

Problema 25: ¿Por qué debe agregarse cloruro de sodio al cloruro de berilio fundido para producir berilio electroquímicamente?

Problema 26: Compare las estructuras del cloruro de berilio y del cloruro de aluminio. ¿Por qué el cloruro de aluminio no forma un polímero de cadena lineal como lo hace el cloruro de berilio? ¿Qué tipo de orbitales híbridos emplean el berilio y el aluminio en estas especies?

Problema 27: De los siguientes pares de iones seleccione el ión que se hidrolizará más: Li^+ o Be^{2+} ; Be^{2+} o Ca^{2+} . Justifique su respuesta en cada caso.

Problema 28: Teniendo en cuenta las solubilidades de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, indique cómo afectará el pH de la solución la fuerza del magnesio y del bario como agentes reductores.

$$K_{ps} [\text{Be}(\text{OH})_2] = 1.6 \cdot 10^{-26} \quad K_{ps} [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 8.9 \cdot 10^{-12} \quad K_{ps} [\text{Ba}(\text{OH})_2] = 5 \cdot 10^{-3}$$

Problema 29: ¿Cómo varía la solubilidad de los sulfatos de los metales alcalinotérreos con el tamaño del ión?

Problema 30: Los metales alcalinos son solubles en amoníaco líquido para dar soluciones de color azul cuando son diluidas. Estas soluciones conducen la corriente eléctrica en forma electrolítica, explique el porqué.

Problema 31: Explique por qué las sales de los elementos del Grupo I de aniones pequeños rara vez se encuentran hidratadas.

Problema 32: Se sabe que un sólido de color blanco puede contener uno o más de las siguientes especies químicas: Na_2SO_4 , BaSO_4 , NaCl , KCl , MgF_2 , CaF_2 , K_2CO_3 y BaCO_3 . La muestra es parcialmente soluble en el agua y comunica a la llama un intenso color amarillo que enmascara los demás colores. Si se acidifica con HCl diluido, la parte disuelta en agua, se desprende un gas. Si la porción insoluble en agua se trata con ácido clorhídrico diluido, se disuelve y desprende

un gas. La adición de hidróxido de sodio a cualquiera de las soluciones ácidas no origina precipitado alguno. Indíquese con signos (+), (-) ó ? la presencia, ausencia o indeterminación de cada uno de los compuestos en la muestra problema inicial.

Problema 33: Cuando la caliza se disuelve en agua que contiene CO_2 , se produce la reacción neta:



cuya constante de equilibrio es $4.3 \cdot 10^{-5}$. En la solución saturada, la concentración de CO_2 es $1.7 \cdot 10^{-5}$ M. Si una corriente de agua fluye a razón de 560 litros por segundo. ¿Qué tiempo tardará en aportar el agua suficiente para disolver la caliza de una gruta tan grande como un salón de 10^4 m^3 ? Tómese 2.7 g/cm^3 como densidad de la caliza.

Problema 34: Utilizando los datos termodinámicos adecuados, comparar la estabilidad de los iones M^+ y M^{2+} de los metales del Grupo II, en fase gaseosa y en solución acuosa. ¿Qué energía la determina en cada caso?

Problema 35: Se quiere ablandar una muestra de agua que contiene 200 ppm de dureza total expresada como carbonato de calcio, de las cuales 120 ppm corresponden a dureza permanente. Se dispone de hidróxido de calcio y carbonato de sodio con una pureza estimada en 80%. Calcular la cantidad necesaria de cada reactivo (en mg) para ablandar 1000 ml de la muestra de agua dura. Considerar que el agua solo tiene dureza cálcica.

Problema 36: A 650 ml de una solución que contiene iones Ca^{2+} y Mg^{2+} ambos en concentración 0.01 M y Be^{2+} en concentración 0.02 M se le agrega hidróxido de sodio. Calcular la concentración de ión Be^{2+}

a) en el momento que precipita el ión calcio (II)

b) en el momento que precipita el ión magnesio (II)

Problema 37: Dos miligramos de fluoruro de sodio se disuelven en dos litros de agua de canilla. Si la concentración de iones calcio (II) en el agua usada es de $1 \cdot 10^{-3}$ M ¿se formará precipitado?

Problema 38: Un precipitado de fluoruro de magnesio está en equilibrio con un litro de disolución de sus iones a 25°C . Calcular los gramos de fluoruro de magnesio por litro de solución que se encuentran disueltos en estas condiciones.

Problema 39: Escribir las reacciones de preparación del: a) sodio; b) potasio; c) cesio y d) magnesio. ¿Cuáles son los usos del litio, potasio y cesio?

Respuestas

Problema 36: a) $[\text{Be}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-18}$ M; b) $[\text{Be}^{2+}] = 1.12 \cdot 10^{-12}$ M

Problema 37: no precipita

Problema 38: $7.1 \cdot 10^{-2}$ g/l

ELEMENTOS DE LOS GRUPOS 13 Y 14

Problema 1:

a) ¿Qué configuraciones electrónicas tienen los elementos de la familia del boro en su capa de valencia?

b) ¿Cuáles son los estados de oxidación corrientes de estos elementos y cómo varía su estabilidad relativa?

Problema 2: Explique el hecho de que el aluminio, aunque muestra poca tendencia a formar compuestos iónicos simples, cuando se combina con los no metales, está, no obstante, bastante por debajo del hidrógeno en la serie electromotriz.

Problema 3: Describa las diversas etapas mediante las cuales se obtiene aluminio puro a partir de la bauxita. Calcule el peso del metal que puede obtener de 1 tonelada de bauxita suponiendo que ésta contiene un 70% de sesquióxido de aluminio.

Problema 4:

a) Escriba la ecuación de la reacción en virtud de la cual las soluciones acuosas de sales de aluminio de ácidos fuertes son ácidas.

b) La constante de equilibrio de la reacción anterior vale $1.4 \cdot 10^{-5}$, a 298 K. Calcule el pH de una solución 0.01 M de cloruro de aluminio a esta temperatura.

Problema 5: Escriba las ecuaciones correspondientes a los siguientes procesos: se calienta óxido bórico con magnesio metálico; se añade boro elemental a hidróxido de potasio fundido; se pasa cloro por una mezcla de óxido bórico y carbón; se calienta suavemente ácido ortobórico; se neutraliza una solución de ácido ortobórico con ión hidróxido.

Problema 6: Muestre mediante ecuaciones cómo tienen lugar las siguientes transformaciones:



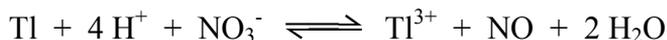
Problema 7: ¿Qué propiedades físicas y químicas tienen en común los alumbres?

Problema 8: Se sabe que una solución acuosa contiene los siguientes iones: Ti^{3+} , Ti^+ y Al^{3+} . ¿Cómo puede efectuarse la separación de los mismos?

Problema 9: ¿En qué consiste el proceso de las termitas, y cuál es su principal aplicación?

Problema 10: ¿Cuál es la diferencia más importante entre el boro y los otros elementos de su familia?

Problema 11: A partir de los valores de los potenciales normales de reducción diga si la siguiente reacción puede tener lugar:



$E^\circ(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}) = 0.72 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$

Problema 12: La solubilidad del yoduro de talio(I) en agua es de 0.0563 g/l a 18°C. Calcule la constante del producto de solubilidad.

Problema 13: Compare entre sí el comportamiento químico del carbono y del silicio.

Problema 14: ¿Por qué los cationes del silicio son muy raros?

Problema 15: Mediante la reacción con cloro, muestre cómo varía la estabilidad del estado divalente para la serie: germanio, estaño y plomo.

Problema 16: El hidrógeno se obtiene industrialmente, en muchos casos, por la acción del vapor de agua sobre carbón caliente. ¿En qué condiciones de temperatura y presión podría obtenerse el mejor rendimiento en hidrógeno, en cada una de las dos etapas siguientes, para una cantidad dada de vapor de agua?

a. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{calor} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

b. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{calor}$

Explique el porqué en cada caso.

Problema 17: Indique qué es una zeolita, escriba su fórmula general y estructura cristalina. Explique brevemente, para qué se las utiliza en la industria.

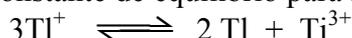
Problema 18: Describa las estructuras del grafito y del diamante. ¿Qué diferencias de comportamiento existen entre ambas formas? ¿En qué condiciones se produce la transición grafito \rightleftharpoons diamante?

Problema 19: Explique el término anfoterismo. Escriba las ecuaciones químicas que ilustren el comportamiento anfotérico del berilio y del aluminio.

Problema 20: Explique por qué el aluminio es mejor oxidante que el galio utilizando los siguientes datos:

	ΔH_{sub} [kJ/mol]	Potencial de ionización [kJ/mol]			$\Delta H_{\text{hidratación}}$ [kJ/mol]
		I1	I2	I3	
Al	324.2	577.2	1815.4	2744.0	-4814.6
Ga	273.1	577.2	1978.6	2961.6	-4701.7

Problema 21: Calcule la constante de equilibrio para la reacción:



conociendo los potenciales de reducción normales que se dan a continuación: $E^\circ[\text{Ti}^+/\text{Ti}] = 0.336\text{ V}$; $E^\circ[\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+] = 1.25\text{ V}$

Problema 22: El potencial normal de reducción del aluminio(III) a aluminio(0) es -1.66 V . Esto indica que el metal es un poderoso agente reductor. Explique por qué el aluminio no es tan reactivo en la práctica como indica lo dicho anteriormente.

Problema 23: Describa las estructuras que presenta el sesquióxido de aluminio. Indique brevemente los usos industriales de estos óxidos.

Problema 24: ¿Por qué el carbón es el agente reductor preferido en la metalurgia comercial?

Problema 25: ¿Cuál es la razón del color observado en compuestos como SnS_2 y PbS ?

Problema 26: ¿Cómo puede explicar la conductividad eléctrica del grafito?

Problema 27: Describa cómo las propiedades del amianto y del talco están relacionadas con las estructuras de los aniones silicatos que contienen.

Problema 28: Indique la principal materia prima y el método de obtención del silicio y del germanio. Cite algunas de las aplicaciones de estos elementos en la industria y las características de pureza requeridas.

Problema 29: Indique las formas de obtener silicio y germanio ultra puros.

Problema 30: Usando datos incluidos en las tablas del apéndice final, determinar que comportamiento ácido-base presenta en hidróxido de estaño (II).

Problema 31: Se desea determinar la concentración de iones férricos en una disolución acuosa, para lo cual se recurre al empleo de una solución de cloruro de estaño (II) como reductor. El exceso de reductor se elimina mediante el agregado de cloruro de mercurio (II). Se filtra y en el filtrado se determina la concentración de iones ferrosos formados agregando una solución valorada de permanganato de potasio. Plantear las reacciones involucradas y justificar.

Problema 32: Establecer, mediante el uso de los potenciales normales de electrodo, si será mejor conservar las soluciones de estaño (II) en medio ácido o alcalino. ¿Cómo se pueden conservar dichas soluciones?

Problema 33: ¿Cuáles son las vías de entrada del plomo al organismo y cuáles son sus efectos?

Problema 34: Explique brevemente la carga y descarga del acumulador de plomo justificando con ecuaciones adecuadas los cambios ocurridos.

Problema 35: Se desean obtener 35 l de acetileno a 45 °C y 600 mmHg. ¿Qué masa de carburo de sodio agregaría en 3 litros de agua para tal fin? Justificar con reacciones y cálculos.

Respuestas

Problema 30: carácter anfótero

ELEMENTOS DE LOS GRUPOS 15 Y 16

Problema 1: Indique los diversos estados de oxidación posibles del nitrógeno, dando la fórmula y el nombre de un compuesto correspondiente a cada estado.

Problema 2: La máxima coordinación del nitrógeno es 4 (NH_4^+), mientras que en el fósforo es 5 (PF_5) e incluso 6 (PF_6^-). Explique el porqué de esta diferencia.

Problema 3:

a. Escriba las fórmulas de los óxidos en los que los elementos de este grupo (V A) están en el estado de oxidación +3.

b. Clasifíquelos en ácidos, anfóteros y básicos, explicando el porqué en cada caso.

Problema 4: ¿Qué causa es la principal responsable de la relativa inercia química del nitrógeno elemental?

Problema 5: Escriba tres diferentes tipos de ejemplos en los que el amoníaco actúe como base de Lewis, es decir, como dador de electrones.

Problema 6: Muestre mediante la ecuación química correspondiente, cómo el ión amonio puede transformarse en amoníaco gaseoso y calcule el volumen del mismo en CNPT que puede obtener a partir de un gramo de cloruro de amonio.

Problema 7: Utilizando exclusivamente hidrógeno, aire y agua como materias primas, indique, mediante las ecuaciones correspondientes como puede obtener ácido nítrico detallando cada una de las etapas de la síntesis.

Problema 8: Escriba las ecuaciones que representan la acción del ácido nítrico diluido sobre: sulfuro de plata; cobre metálico y cinc metálico.

Problema 9:

a. ¿Qué reacción entre los componentes del agua regia es, probablemente, la causa de que este reactivo disuelva metales inactivos como el oro y el platino?

b. Escriba la ecuación de la reacción que tiene lugar en la disolución del oro en agua regia.

Problema 10: Compare el comportamiento respecto al agua de los tricloruros de fósforo; arsénico; antimonio y bismuto mediante las ecuaciones correspondientes.

Problema 11: Describa las estructuras geométricas de las siguientes especies: PH_3 ; $\text{PCl}_5(\text{s})$; $\text{PCl}_5(\text{g})$; PO_4^{3-}

Problema 12: En contraste con el amoníaco, el compuesto análogo del nitrógeno con el flúor, NF_3 , prácticamente no tiene tendencia alguna a actuar como base de Lewis. Explique la causa de este hecho.

Problema 13: Indique las formas alotrópicas del fósforo y compare sus propiedades.

Problema 14:

- ¿Cómo difieren en configuración electrónica los miembros de la familia del oxígeno de sus homólogos de la familia de los halógenos?
- ¿Cómo se traduce esta diferencia en el tipo de iones negativos monoatómicos que forman los elementos de ambas familias?
- ¿Con qué tipos de elementos forman compuestos binarios iónicos los elementos del grupo del oxígeno?
- ¿Cómo varía la tendencia a formar ese tipo de compuestos a lo largo del grupo?

Problema 15: ¿Cómo puede obtener oxígeno a partir de cada una de las siguientes sustancias: Na_2O_2 ; KClO_3 ; H_2O ; HgO ? Escriba las ecuaciones correspondientes.

Problema 16: ¿Qué formas alotrópicas conoce del oxígeno y del azufre?

Problema 17: Explique por qué la solubilidad de la mayoría de los sulfuros metálicos insolubles aumenta considerablemente cuando sus soluciones saturadas se tratan con ácido clorhídrico.

Problema 18: La constante de producto de solubilidad del sulfuro ferroso es de $4 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Una solución de este compuesto contiene 27.9 mg de ión ferroso, en 500 ml de agua. Calcular la concentración de ión sulfuro necesaria para precipitar el sulfuro ferroso. Suponga que la adición del ión sulfuro no produce variación alguna en el volumen de la solución.

Problema 19: ¿Qué geometría tiene la molécula de agua? Explique cómo puede predecir aproximadamente esta geometría a partir de la naturaleza de los orbitales atómicos utilizados para la formación de la molécula.

Problema 20: Escriba las ecuaciones químicas de la secuencia de etapas en la obtención de ácido sulfúrico a partir de azufre elemental por el proceso de contacto.

Problema 21: Escriba las ecuaciones que, representan los siguientes procesos: se calienta cobre en presencia de ácido sulfúrico concentrado; se trata estaño con ácido sulfúrico diluido; se trata una solución de sulfito de sodio con peróxido de hidrógeno; se pone en contacto seleniuro de hidrógeno con oxígeno; se trata bisulfito de sodio con ácido sulfúrico diluido.

Problema 22: Describa el proceso Frasch para la minería del azufre.

Problema 23: Explique por qué el sulfuro de hidrógeno líquido es un disolvente de sales peor que el agua.

Problema 24: ¿Qué solución tiene mayor pH; 0.1 M de Na_2S o 0.1 M de NaHS ? Justifique su respuesta.

Problema 25: ¿Cuál es la mayor fuente de nitrógeno y de oxígeno? ¿Por qué el helio se encuentra en depósitos subterráneos? ¿Por qué hay solamente pequeñas cantidades de radón en la naturaleza?

Problema 26: ¿Cómo se forma el ozono en el smog fotoquímico? ¿Por qué el ozono se considera como sustituto del cloro como bactericida en el tratamiento de agua? ¿Cuál es la principal función del ozono en la alta atmósfera?

Problema 27: ¿Cuáles son las formas alotrópicas del azufre? ¿En qué difieren? Explique los cambios físicos que ocurren cuando el azufre es calentado gradualmente hasta su punto de ebullición y relación estos cambios con las estructuras adoptadas por el azufre.

Problema 28: Compare las estructuras del nitrógeno y fósforo ¿Cuál es ángulo de enlace en el fósforo? Compare estos valores con los ángulos que resultan del

solapamiento de orbitales p. ¿Podría sugerir cómo este hecho puede explicar la alta reactividad del P₄?

Problema 29: ¿Cuáles son las diferencias estructurales entre el fósforo blanco y el negro?

Problema 30: Indique las geometrías de las siguientes moléculas: PH₃; SH₂ y SeH₂.

Problema 31: Explique en qué consiste el proceso Haber. ¿Por qué la reacción química ocurre a alta presión y elevada temperatura?

Problema 32: Describa las geometrías de las siguientes especies: PO₄³⁻; NO₃⁻; S₂O₃²⁻ y SO₃²⁻.

Problema 33: ¿Qué ión metafosfato se utiliza en detergentes sólidos? ¿Cuál es su función? ¿Qué problemas de contaminación producen?

Problema 34: En el SF₆ el azufre utiliza orbitales híbridos sp³d² para formar seis enlaces equivalentes. ¿Qué tipo de orbitales híbridos empleará el azufre en el SF₄?

Problema 35: El hexafluoruro de azufre es muy inerte químicamente y es muy resistente a la descomposición, aún por descarga eléctrica, ¿cómo explica este hecho?

Problema 36: Conociendo que la energía de un triple enlace entre dos átomos de fósforo es de -500 kJ/mol y la restante información incluida en las tablas del apéndice final, decida mediante el uso de un ciclo de Born-Haber, si los elementos N y P serán más estables respondiendo a una estructura diatómica o tetraatómica.

Problema 37: El arsénico y el antimonio se presentan en condiciones normales como As gris metálico y Sb gris metálico que son las formas alotrópicas más estables y corrientes de estos elementos y el bismuto como Bi metálico, única forma que posee. Analizar para ellos: a) Si serán atacados por ácidos fuertes no oxidantes; b) Si serán atacados por ácido nítrico concentrado.

Problema 38: Uno de los métodos utilizados para investigar la presencia de compuestos de arsénico es el método de *Marsch*. El mismo consiste en hacer reaccionar el material a investigar (por ej : AsO₄³⁻) con cinc sólido en presencia de ácido clorhídrico. El gas obtenido como producto se descompone luego en sus elementos.

a) Justificar desde el punto de vista termodinámico la formación de dicho gas.

b) ¿Será necesario suministrar calor para que se descomponga? Justificarlo mediante un ciclo de Born-Haber sabiendo que la energía de sublimación del arsénico es 262.5 kJ/mol .

Problema 39: Los arsenitos son agentes reductores muy fáciles de oxidar ante la presencia de oxidantes como el dicromato de potasio, el permanganato de potasio y aún frente al yodo sólido. Fundamente mediante ecuaciones y datos termodinámicos adecuados esta última reacción.

Problema 40: Un método muy conocido para investigar la presencia de pequeñas cantidades de arsénico como arsenamina, es el ensayo de *Gutzeit* que consiste en hacer reaccionar la muestra a investigar con una disolución de nitrato de plata. Como consecuencia de la reacción se produce un compuesto intermedio de color amarillo que inmediatamente pasa a un precipitado negro de plata en presencia del compuesto arsenical. Justificar mediante ecuaciones y cálculos adecuados la formación del precipitado negro. La presencia de fosfina y estibamina interfieren en este ensayo porque también dan la misma reacción. Justifique.

Problema 41: Escribir las ecuaciones de equilibrio para la preparación de ácido nítrico a partir de nitrógeno.

Problema 42: Cuando reacciona el ácido nítrico diluido con cobre agitando dentro de un tubo de ensayo, se observa que un gas incoloro se torna marrón cerca de la boca del tubo. Explicar las observaciones y escribir las ecuaciones de las reacciones involucradas.

Problema 43: Escribir las ecuaciones de la preparación de cinco óxidos de nitrógeno.

Problema 44: ¿Cómo se puede separar el fósforo rojo a partir del fósforo blanco?

Problema 45: El azufre es relativamente inerte frente a los reactivos comunes, no se disuelve ni reacciona con el agua ni con el aire, solo lo ataca el ácido nítrico concentrado y los hidróxidos alcalinos pero en caliente. Escriba la ecuación química correspondiente y justifique.

Problema 46: Se dispone de soluciones de ácido clorhídrico concentrado, ácido nítrico concentrado y agua regia como posibles solventes de 3 sulfuros sólidos poco solubles en agua: sulfuro de manganeso (II), sulfuro de cobre (II) y sulfuro de mercurio (II). Seleccionar el reactivo más apropiado para cada caso, justificando con los datos termodinámicos necesarios.

Problema 47: Una solución contiene iones níquel (II) y cobre (II), ambos en concentraciones 0.01M; el pH de la misma se mantiene en 1. ¿Se formará precipitado si se hace burbujear sulfuro de hidrógeno a través de ella hasta lograr una concentración 0.01M de ácido sulfhídrico?

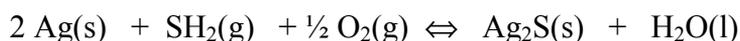
Problema 48: Se necesita en el laboratorio una solución de hidrógeno sulfito de sodio pero no se dispone de esa droga al estado sólido. Determine cuál de las siguientes especies se podría disolver en agua para obtener la solución deseada: sulfito de sodio, tiosulfato de sodio, piro-sulfito de sodio, persulfato de sodio.

Problema 49: ¿En qué rangos de pH puede esperarse una predominancia de cada una de las siguientes especies: ácido sulfuroso, ión hidrógeno sulfito e ión sulfito? Realice un análisis similar para las especies: ión sulfato e ión hidrógeno sulfato.

Problema 50: El azufre se encuentra en la naturaleza en estado elemental, debido a que es inerte a la acción del agua y el oxígeno. Sin embargo, cuando se lo calienta en presencia de este último, es capaz de generar óxidos. Determine, a través de un ciclo de Born-Haber aplicado a la formación del $\text{SO}_2(\text{g})$, el valor de la energía de enlace promedio azufre oxígeno.

Problema 51: Determine que concentración de $\text{SH}_2(\text{dis})$ a pH 2, será necesaria para obtener únicamente un precipitado color amarillo, de una solución que se obtiene de mezclar 20 mL de $\text{Mn}^{2+} 1.10^{-3} \text{ M}$; 30 mL de $\text{Zn}^{2+} 1.10^{-3} \text{ M}$ y 10 mL de $\text{Cd}^{2+} 2.10^{-3} \text{ M}$. Suponer volúmenes aditivos.

Problema 52: Pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno se cree que son responsables del oscurecimiento de la plata, representado por la siguiente ecuación:



Analice este proceso. Identifique el agente oxidante y reductor. Basándose en lo que sabe sobre el oscurecimiento de los objetos de plata ¿de qué color cree que es el sulfuro de plata?

Problema 53: Se desea titular 10 mL de una solución color pardo de I_2 en agua. Para ello se gastaron 6,8 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,02 M. Calcule la concentración de I_2 expresados en molaridad. Interprete con ecuaciones químicas. Justificar termodinámicamente la reacción.

Problema 54: El principal componente de la lluvia ácida es el SO_2 (g), generado a partir del FeS presente en las materias primas industriales del carbono. Justifique los fenómenos de erosión de los suelos calcáreos, rocas de aplicación y estatuas de mármol, realizando una secuencia de reacciones partiendo de dicho gas.

Problema 55: Las soluciones de $NaHSO_4$, debido a la elevada acidez del anión HSO_4^- (K_a $1,26 \cdot 10^{-2}$), es utilizado como agente de limpieza doméstico. Determine el rango de pH que deberán tener estas soluciones para obtener una mayor predominancia de este ión en solución.

Problema 56: Con ayuda de las tablas de datos del apéndice final analice la conducta ácido-base y la conducta redox del agua.

Problema 57: Analice que ocurre al disolver un óxido iónico en agua e indique el carácter ácido-base de la solución resultante.

Problema 58:

- ¿Cuál es carácter ácido-base de las soluciones de agua oxigenada?
- Determine los rangos de pH en los que predominan las especies: agua oxigenada e ión hidróperóxido.
- Analice la conducta redox de las disoluciones de agua oxigenada en medio ácido y en medio alcalino.

Problema 59: Analice qué ocurre al disolver un peróxido iónico en agua e indique el carácter ácido-base de la solución que resulta.

Problema 60: En cuál de las siguientes soluciones de agua oxigenada habrá mayor cantidad de gramos de soluto:

- 25 ml de una solución 0.25 N
- 30 ml de una solución 0.18 M
- 20 ml de una solución de 13 volúmenes

Problema 61: ¿Cuántos litros de oxígeno gas se obtendrán al disolver 100 gramos de superóxido de potasio en cantidad suficiente de agua?

Problema 62: ¿Qué elemento del Grupo V espera que tenga mayor carácter metálico? Describa dos propiedades de los elementos del grupo que se relacionen con el carácter metálico.

Problema 63: Explique los siguientes hechos:

- El mayor fluoruro que forma el nitrógeno es el NF_3 y el fósforo el PF_5 .
- A pesar que el CO es bien conocido, el SiO no existe en condiciones ordinarias.
- El AsH_3 es un agente reductor más fuerte que el amoníaco.

Problema 64: Un carburo de magnesio reacciona con el agua para formar iones Mg^{2+} y un hidrocarburo volátil. La hidrólisis de 0.3052 g del carburo producen 0.1443 g del hidrocarburo. Este hidrocarburo está formado por un 90% de carbono y un 10% de hidrógeno. La densidad del gas a $25^\circ C$ y 742 Torr es 1.6 g/l. ¿Cuáles son las fórmulas del carburo de magnesio y del hidrocarburo?

Respuestas

Problema 36: Es más estable como N_2 .

Problema 37: No son atacados por ácidos no-oxidantes. Son atacados por el ácido nítrico concentrado.

Problema 40: para AsH_3 $E^\circ = 1.205 \text{ V}$; y para PH_3 $E^\circ = 0.78 \text{ V}$

Problema 47: precipita el SCu y no precipita el SZn .

Problema 49: $\text{pH} < 1.92$ $\text{SO}_2(\text{aq})$; $\text{pH} > 1.92$ HSO_3^- .

Problema 56: Carácter neutro.

Problema 57: Carácter básico.

Problema 58: a) ácido débil.

Problema 59: Carácter básico.

Problema 60: c) 0.79 g.

Problema 61: 23.66 l

ELEMENTOS DEL GRUPO 17

Problema 1: Describa mediante ecuaciones químicas los métodos comerciales de obtención de flúor, cloro, bromo y yodo elementales. Indique en cada caso las condiciones en que se realizan las reacciones.

Problema 2:

a. Ordene los halógenos por orden creciente de poder oxidante.

b. Se mezclan los siguientes pares de sustancias, en solución acuosa: $\text{NaI} + \text{Cl}_2$; $\text{NaCl} + \text{Br}_2$; $\text{NaBr} + \text{Cl}_2$ y $\text{NaI} + \text{Br}_2$. Escriba las ecuaciones correspondientes a las reacciones que ocurren.

Problema 3: Escriba las ecuaciones de las reacciones del cloro con: sulfuro de hidrógeno; calcio metal; dióxido de azufre; monóxido de carbono y agua.

Problema 4: ¿Qué correlación cualitativa existe entre los puntos de fusión y de ebullición de los haluros metálicos y la naturaleza del enlace entre el metal y el halógeno?

Problema 5: Explique porqué el cloruro de hidrógeno puro puede obtenerse por la acción de ácido sulfúrico concentrado sobre cloruro de sodio, mientras que el bromuro de hidrógeno puro no puede obtenerse por la acción de este ácido sobre el bromuro de sodio. Escriba las ecuaciones correspondientes.

Problema 6: Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a las obtenciones de: fluoruro de hidrógeno; yoduro de hidrógeno; ácido hipocloroso; clorito de sodio y clorato de sodio.

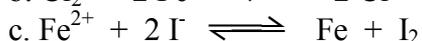
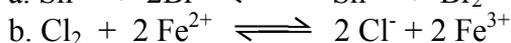
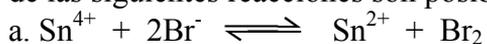
Problema 7: Explique por qué las propiedades físicas del fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, puntos de fusión y ebullición, calor de vaporización, etc., no siguen el mismo orden de los demás haluros de hidrógeno.

Problema 8: Las soluciones de cloruro de sodio son neutras mientras que las del fluoruro de sodio son ligeramente ácidas. Explique la causa.

Problema 9: ¿En qué difiere el flúor del cloro en su reacción con el agua? Explique esta diferencia.

Problema 10: Se pasa una corriente de 5 A, durante 1 hora, a través del cloruro de sodio fundido, con electrodos inertes. Calcule el número de equivalentes gramo de sodio depositados en el cátodo y el volumen de cloro, en CNPT, desprendido en el ánodo.

Problema 11: Conocidos los potenciales normales de reducción indique cuáles de las siguientes reacciones son posibles:



Problema 12: El yodo molecular es mucho más soluble en una solución de yoduro potásico que en agua pura. ¿Por qué?

Problema 13: Explique por qué el HF, en solución acuosa, es un ácido relativamente débil, mientras que los otros haluros de hidrógeno son todos ácidos fuertes.

Problema 14: Explique el hecho de que las fuerzas de los oxiácidos de los halógenos, en el estado de oxidación +1, disminuyen en el orden: HClO > HBrO > HIO

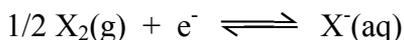
Problema 15: Describa mediante reacciones químicas los procesos que ocurren cuando se hacen reaccionar los halógenos con agua en medio alcalino en frío y en caliente.

Problema 16: ¿Por qué las sales de los haluros se utilizan comúnmente en las electrólisis de sales fundidas?

Problema 17: ¿Por qué el flúor no puede ser producido por electrólisis de soluciones acuosas de fluoruro de sodio? ¿Cuál es la reacción que ocurre en este caso?

Problema 18: ¿Por qué el tetracloruro de silicio es atacado por el agua mientras que el tetracloruro de carbono es inerte frente al agua?

Problema 19: Explique mediante la reacción:



para el flúor, cloro y bromo por qué la fuerza de los halógenos como agentes oxidantes decrece en el orden dado.

elemento	$\Delta H_{\text{disociación}}$ [kcal/mol]	Potencial de ionización [kcal/mol]	$\Delta H_{\text{hidratación}}$ [kcal/mol]	Afinidad electrónica [kcal/mol]
F	18.6	402	-123	-79.6
Cl	29.01	300	- 89	-83.3
Br	26.71	273	- 81	-77.5

Problema 20: El yodo sólido tiene un color púrpura y sus cristales tienen brillo metálico. Además, el yodo sólido muestra una pequeña conductividad eléctrica que aumenta con la temperatura. ¿Son coherentes estas observaciones con la posición del yodo en la tabla periódica? Justifique su respuesta.

Problema 21: El flúor reacciona con el uranio para dar, entre otros productos, el hexafluoruro de uranio. ¿Qué utilidad industrial tiene este compuesto?

Problema 22: Uno de los minerales de flúor es la criolita. Escriba su fórmula e indique cuál es la aplicación industrial más importante de este compuesto.

Problema 23: Escribir las ecuaciones ajustadas de las siguientes preparaciones:

a - cloro (a partir de cloruro de sodio)

b - bromo (a partir de agua de mar)

c - yodo (a partir de yodato de sodio)

Problema 24: Analizar haciendo uso de los P.N.R. la reacción de oxidación del agua frente a los halógenos a PH = 7.

Problema 25: Estudiando la reacción de desproporción para el cloro, bromo y yodo en agua, determinar la estabilidad del halógeno en medio ácido y en medio alcalino.

Problema 26: Justificar mediante reacciones químicas adecuadas y constantes cual de los oxoácidos del cloro es el más débil.

Problema 27: Justificar cual de las oxosales del bromo al disolverse en agua darán medio básico.

Problema 28: Sabiendo que los halógenos en sus distintos estados de oxidación se reducen (al actuar como oxidantes) a halógeno libre en medio ácido determinar a partir del diagrama de potenciales a) que especie de cada uno de ellos se comportará como mejor agente oxidante b) que especie de todos ellos se comportará como el mejor agente oxidante

Problema 29: Sabiendo que los halógenos en sus distintos estados de oxidación se reducen (al actuar como oxidantes) a halógenuro en medio alcalino, determinar a partir del diagrama de potenciales a) que especie de cada uno de ellos se comportará como mejor agente oxidante b) que especie de todos ellos se comportará como el mejor agente oxidante c) Comparando con los datos del problema anterior: ¿en qué medio son mejores como oxidantes?

Problema 30: Se dispone de una disolución 0.2 M en iones Ca^{2+} y Ba^{2+} .

a) ¿Cuántos gramos de iodato de potasio se podrán agregar sin que ocurra precipitación.

b) ¿Quién precipitará primero?

Problema 31: Justifique mediante un ciclo de Born haber quien será mejor reductor en medio ácido: el cloro o el bromo.

Problema 32: ¿Qué ocurrirá si se disuelve hipiodito de sodio en agua en medio alcalino?

Problema 33: Explique los siguientes hechos:

a) A temperatura ambiente el yodo es sólido, el bromo líquido y el cloro y flúor son gases.

b) El flúor no se puede preparar por electrólisis de soluciones acuosas de fluoruros.

c) El punto de ebullición del fluoruro de hidrógeno es mayor que el de los demás haluros de hidrógeno.

d) El poder oxidante de los halógenos disminuye con el aumento del número atómico.

Respuestas

Problema 24: a $\text{pH} = 7$; Flúor $E^\circ = 1.82 \text{ V}$; Cloro $E^\circ = 0.535 \text{ V}$; Bromo $E^\circ = 0.245 \text{ V}$; Yodo $E^\circ = -0.28 \text{ V}$.

Problema 25: En medio ácido. Cloro $K = 2.61 \cdot 10^{-6}$; Bromo $K = 7.29 \cdot 10^{-10}$; Yodo $K = 4.87 \cdot 10^{-16}$.

ELEMENTOS DE GRUPO 18

Problema 1: Describir las tendencias en las propiedades físicas de los gases nobles.

Problema 2: Explicar por qué las energías de ionización de los gases nobles disminuyen y las afinidades electrónicas aumentan al descender en el grupo.

Problema 3: ¿Qué propiedades especiales tiene el helio II?

Problema 4: ¿Cuál de los gases nobles se podría elegir como:

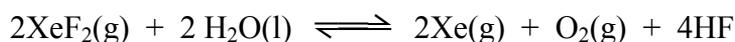
a) el refrigerante líquido de más baja temperatura?

b) la atmósfera inerte de más bajo costo?

- c) una fuente de luz por descarga eléctrica que requiere un gas no peligroso con la menor energía de ionización?

Problema 5: Explicar brevemente por qué el radón es un peligro para la salud.

Problema 6: Analiza la variación en los números de oxidación para la reacción de hidrólisis del tetrafluoruro de xenón. Identifica los agentes oxidante y reductor en la siguiente reacción:



ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

Problema 1: Indique los elementos que se conocen como de transición y explique sus características más importantes. ¿Cuál es su característica más importante desde el punto de vista de la estructura electrónica?

Problema 2: El vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel tienen en metalurgia un uso común, indique cuál es.

Problema 3: Indique bajo qué forma se encuentran en la naturaleza los elementos de este grupo.

Problema 4: Dibuje un esquema de un alto horno e indique las reacciones que ocurren a diferentes alturas dentro del mismo.

Problema 5:

a. Indique en qué forma se encuentra el cobalto en sus sales hidratadas.

b. ¿De qué manera se puede eliminar el agua de las sales? ¿De qué color es el residuo que queda?

Problema 6: Indique algunos de los usos del níquel.

Problema 7: Haga un esquema de las diversas etapas de la producción de cobre electrolítico, a partir del sulfuro del elemento.

Problema 8: Escriba las ecuaciones del proceso del cianuro para la obtención de plata libre a partir de sulfuro de plata.

Problema 9: Explique cómo actúa cada una de las siguientes sustancias en el proceso fotográfico normal: haluro de plata; agente reductor débil y tiosulfato de sodio.

Problema 10: Escriba las ecuaciones que representan los siguientes procesos: se mezclan soluciones acuosas de cobre (II) y cianuro; se trata una solución de cloruro de cobre (II) con amoníaco acuoso; se trata cloruro de plata con amoníaco acuoso; se trata oro con agua regia; se mezclan soluciones de nitrato de plata y de hidróxido de sodio; se pone en contacto oro con bromo líquido.

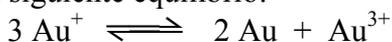
Problema 11: Se sabe que una solución contiene los siguientes iones: K^+ ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Cu^{2+} y Ag^+ . Indique las reacciones que utilizaría para separarlos.

Problema 12: El Cu (I) tiende a desproporcionarse en solución acuosa. Escriba la ecuación que representa exactamente lo que quiere decirse con esta frase.

Problema 13: ¿Qué reacción química es responsable de la formación de una película verde sobre el cobre cuando éste se expone a la atmósfera durante mucho tiempo?

Problema 14: ¿Por qué se ennegrece la plata al estar expuesta en la atmósfera?

Problema 15: Se tiene el siguiente equilibrio:

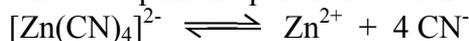


Indique qué efecto tendrá sobre él cada una de las siguientes especies: a. Au; b. CN^- y c. agua regia. Justifique su respuesta.

Problema 16: Describa los métodos de obtención del cinc metálico a partir del sulfuro mineral.

Problema 17: Indique un método para separar los iones Hg_2^{2+} ; Hg^{2+} ; Zn^{2+} y Cd^{2+} entre sí cuando están juntos en una solución.

Problema 18: La constante de equilibrio para la reacción:



vale $1.3 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^4/\text{l}^4$ a 25°C . A una solución 0.1 M de $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ se añade ión sulfuro hasta que su concentración es 10^{-4} M. ¿precipitará el sulfuro de cinc? $K_{\text{ps}}(\text{SZn}) = 1.6 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Justifique su respuesta.

Problema 19: ¿Por qué las soluciones acuosas de las sales de cinc de ácidos fuertes viran el papel tornasol rojo a azul? Escriba la ecuación correspondiente al fenómeno que tiene lugar cuando se disuelve una de estas sales en agua.

Problema 20: ¿De qué materia prima se obtiene principalmente el mercurio ¿Cómo es esta obtención?

Problema 21: Explique qué es una amalgama.

Problema 22: Indique cómo puede separar Zn^{2+} de Al^{3+} y Ba^{2+} cuando estos iones se encuentran en una solución acuosa.

Problema 23: El hierro frecuentemente se recubre de cinc, denominándose entonces hierro galvanizado. Explique cómo la capa de cinc protege al hierro contra la corrosión.

Problema 24: La constante del producto de solubilidad del sulfuro de cadmio a temperatura ambiente es $1.0 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ y la constante de equilibrio de la reacción:



es $1.4 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^4/\text{l}^4$. ¿Cuál dará mayor concentración de ión Cd (II), una solución saturada de sulfuro de cadmio o una solución 1 M de $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$?

Problema 25: Indique cuatro propiedades generales de los elementos de transición.

Problema 26: ¿Cómo varía la estabilidad de los estados de oxidación altos y bajos de los elementos de transición a medida que nos movemos de izquierda a derecha en cada período?

Problema 27: ¿Cómo varía el radio atómico en el primer período de transición a medida que nos movemos de izquierda a derecha? ¿Cómo se explica esta variación?

Problema 28: ¿Qué es la contracción de los lantánidos? ¿Cómo afecta las propiedades de los elementos de transición del período 6?

Problema 29: La química del Zr y la del Hf son muy semejantes; ambos elementos se encuentran juntos en la naturaleza y son difíciles de separar uno del otro. ¿Qué explicación puede elaborar para dar cuenta de estos hechos?

Problema 30: ¿Cuáles son las tres etapas involucradas en la extracción del metal de su mineral?

Problema 31: Describa el proceso denominado de "flotación". ¿Qué significa el término "tostado" o "tostación" en metalurgia?

Problema 32: Indique los usos más comunes de las amalgamas.

Problema 33: ¿Porqué el dióxido de titanio es mejor pigmento que el plomo blanco para pinturas? ¿Por qué el titanio es muy utilizado en la industria de aeronavegación?

Problema 34: ¿Qué es el proceso Mond y para qué se lo utiliza?

Problema 35: ¿Por qué el hierro salido del alto horno debe ser refinado para usarse como metal estructural? ¿Qué es el convertidor Bessemer, horno de corazón abierto y el proceso de oxígeno básico?

Problema 36: Compare las propiedades paramagnetismo y ferromagnetismo. ¿Cómo un material ferromagnético puede quedar magnetizado permanentemente?

Problema 37: Defina los términos ligando, esfera de coordinación, compuesto de coordinación, ligando monodentado, ligando polidentado, quelato y número de coordinación.

Problema 38: Indique algunas aplicaciones de los compuestos de coordinación.

Problema 39: Indique cómo puede separar Zn^{2+} de Al^{3+} y Ba^{2+} cuando estos iones se encuentran en una solución acuosa.

Problema 40: Dibuje el desdoblamiento de los niveles d en el campo cristalino e indique la población de los distintos niveles para el complejo paramagnético hexaacuomanganeso(III). Nombre los distintos niveles de energía.

Problema 41: Indique cómo la teoría del campo cristalino explica el color de los iones complejos.

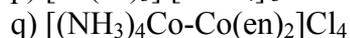
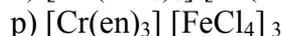
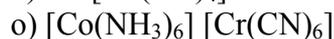
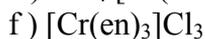
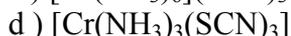
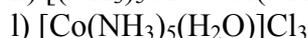
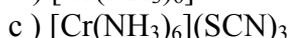
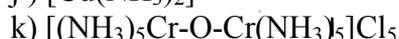
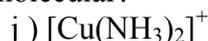
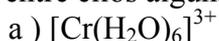
Problema 42: Explique el significado de los términos: isómero; estereoisómeros; enantiómeros y racémico.

Problema 43: Dadas las siguientes especies químicas, determinar:

a) Índice de coordinación

b) nombres

c) ¿existe entre ellos alguna sustancia molecular?



Problema 44: Determinar estructura electrónica y configuración espacial de:

a) ión hexaamincobalto (III) (0 electrones desapareados);

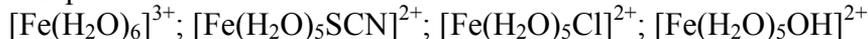
b) ión hexaflúorcobaltato (III) (4 electrones desapareados);

Problema 45: Determinar configuración electrónica y estructura espacial de:

a) ión hexacianoferrato (II) (diamagnético)

b) ión hexacianoferrato (III) (paramagnético)

Problema 46: Nombrar los siguientes iones complejos y determinar la configuración electrónica del primero sabiendo que tiene cinco electrones desapareados.



Problema 47: A partir de la configuración de los iones correspondientes demuestre que los complejos de índice de coordinación 4 de Ni^0 , Cu^+ y Zn^{2+} serán tetraédricos.

Problema 48: Partiendo de la configuración electrónica del ión Ni (II) determine:

a) El momento magnético que le corresponderá a un complejo tetracoordinado cuadrado plano;

b) El momento magnético que le corresponderá a un complejo tetracoordinado tetraédrico.

Problema 49: Partiendo de la configuración electrónica del ión Cu (II) determine:

- ¿Cuántos electrones desapareados tendrá un complejo cuadrado plano del Cu²⁺?
- ¿Cuántos electrones desapareados tendrá un complejo tetraédrico del Cu²⁺?

Problema 50: Mediante un esquema muestre los isómeros cis-trans de los siguientes complejos:

Diclorotetramincobalto (III) (Cis violeta - trans verde)

Dibromodiamínpaladio (II)

Dicloro-bis-etilendiaminacobalto (III).

Problema 51: Nombrar los siguientes complejos: [Ag(NH₃)₂]⁺; [Ag(CN)₂]⁻; [Au(CN)₂]⁻; [Ag(S₂O₃)₂]³⁻; y determinar estructura electrónica y configuración espacial del primero.

Problema 52: Dígase cuáles de los siguientes cationes serían prácticamente incoloros luego de hidratados con seis moléculas de agua: Ti²⁺, V⁴⁺, Sc³⁺ y Hf⁴⁺

Problema 53: Estudiar la estabilidad comparada del ión cobalto (III) en medio ácido y medio amoniacal:

- Calculando el potencial de reducción de las semirreacciones correspondientes;
- en función de la estructura electrónica de los complejos de cobalto (II) y cobalto (III) en medio amoniacal, indicar la probable estabilidad de los mismos y comparar con a). Recuerde que el ión hexamincobalto (II) es paramagnético y el ión hexamincobalto (III) es diamagnético.

Problema 54: Se quiere precipitar el ión plata (I) de una disolución por agregado de una disolución de cloruro de sodio. Para precipitar cuantitativamente un ión es conveniente agregar un exceso de reactivo precipitante. Discutir la conveniencia de que ese exceso de reactivo sea grande.

Problema 55: Calcular cuánto se disuelve de un precipitado de hidróxido de cobre (II) al ser tratado con medio litro de solución amoniacal 1 M.

Problema 56: Analizar la disolución del oro con agua regia. Justificar.

Problema 57: Se dispone de cinc como agente reductor, ¿Cuál de los siguientes medios será el más apropiado para efectuar la reacción?

- Solución amoniacal.
- Solución de cianuro de potasio.
- Medio fuertemente alcalino.

Efectuar los cálculos correspondientes. Realizar un análisis similar para la utilización del cadmio como reductor.

Problema 58: Se dispone de sulfuro de mercurio (II) sólido, el cual debe disolverse. Para este fin se proponen tres alternativas:

- Ataque con ácido nítrico concentrado.
- Ataque con disolución de cianuro de sodio.
- Ataque con agua regia.

Determinar cuál es la más apropiada, utilizando las reacciones y cálculos adecuados.

Problema 59: En un diagrama de niveles de energía mostrar la separación de orbitales d causada por campos cristalinos octaédricos y tetraédricos.

Problema 60: Esquematice la posibilidad de ocupación de los orbitales d en el estado fundamental para complejos octaédricos de configuración:

- d¹, d², d³, d⁸, d⁹, d¹⁰

b) d^4 , d^5 , d^6 , d^7

Problema 61: Para los siguientes complejos indicar si serán de alto spin o de bajo spin. ¿Cuáles serán paramagnéticos?

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{Co}(\text{F})_6^{4-}$; $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Problema 62: El complejo tetracianoniquelato (II) es diamagnético, pero el tetracloroniquelato (II) es paramagnético con dos electrones desapareados. De modo semejante, el hexacianoferrato (III) presenta solo un electrón no apareado, en tanto que el hexacuohierro (III) tiene cinco. Explique estas observaciones experimentales empleando la teoría del campo cristalino.

Problema 63: Dar un ejemplo de cada tipo de complejo de cobalto:

a - Co (II) tetraédrico

b - Co (III) octaédrico, de alto spin.

Problema 64: Señale si son correctas o no las siguientes afirmaciones, justificando en cada caso:

a) Un complejo octaédrico d^5 en campo fuerte tiene una energía de estabilización del campo cristalino (EE.CC) de $-20 Dq + 2A$.

b) Un complejo tetraédrico d^5 tiene una EE.CC de $-4 Dq$.

Problema 65: Calcular el momento magnético de spin de un ión d^6 en campos octaédricos y tetraédricos generados por ligandos de campo fuerte y ligandos de campo débil.

Problema 66: La diferencia de energía entre orbitales d (energía de desdoblamiento del campo) suele representarse con el símbolo Δ . Para un mismo catión, Δ depende del ligando, incrementándose según la siguiente serie espectroquímica:

$\text{Cl} < \text{F} < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en (etilendiamina)} < \text{NO}_2 \text{ (N-enlazado)} < \text{CN}^-$

- Explicar qué significa ligando de campo débil y ligando de campo fuerte.
- Explique los factores que afectan la magnitud del desdoblamiento de los orbitales d según la teoría de campo cristalino.
- Para los siguientes iones complejos: a- cloruro de hexaminocromo (III) y b- hexacianoferrato (II) de potasio. Indicar si serán de alto o bajo spin. ¿Cuál es paramagnético?

Problema 67: Explicar para cuáles configuraciones de electrones d existe la posibilidad de una distinción entre arreglos de espín alto y de espín bajo en complejos octaédricos.

Problema 68: Explicar por qué el ión $[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$ es de espín alto mientras que el $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ es de espín bajo.

Problema 69: Explicar por qué el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tiene un electrón desapareado mientras que el $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ tiene cinco electrones desapareados.

Problema 70: Indique las opciones correctas y justifique las mismas:

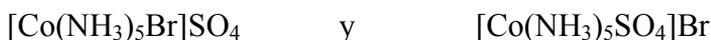
- el I como ligando produce una separación de orbitales d mayor que el CN^-

- b) Los enlaces metal-ligando tendrán un muy marcado carácter iónico si la diferencia de electronegatividad es grande.
- c) Los complejos con índice de coordinación 2 son lineales, los tetracoordinaados son tetraédricos y los hexacoordinados son octaédricos.

Problema 71: Señale si son correctas o no las siguientes afirmaciones, justificando en cada caso:

- a) un complejo octaédrico d^5 de campo fuerte tiene una EECC de $-20 D_q + 2A$
- b) un complejo tetraédrico d^5 tiene una EECC de $-4 D_q$.

Problema 72: ¿Cómo se podrían distinguir los siguientes isómeros?



Problema 73: Teniendo en cuenta que, para una serie de complejos de Pt (IV) en solución acuosa 0,05 M, se obtuvieron los siguientes datos de conductancia molar (en Ω^{-1}):

Complejo	Conductancia molar (Ω^{-1})
PtCl ₄ . 6 NH ₃	523
PtCl ₄ . 4 NH ₃	228
PtCl ₄ . 3 NH ₃	97
PtCl ₄ . 2 NH ₃	0

Escribir la fórmula de cada complejo mostrando la composición de la esfera de coordinación e indicar que significa el concepto de isómeros de esfera de coordinación.

Problema 74: ¿Cuál es el pH de las siguientes soluciones?

- a) 0.01 M de Al³⁺
- b) 0.01 M de Fe³⁺
- c) 0.01 M de Cr³⁺
- d) 0.01 M de Zn²⁺
- e) 0.01 M de Pb²⁺

Problema 75: ¿Cuáles son los factores que determinan la diferencia en el grado de la hidrólisis en los siguientes pares de cationes?

- a) Li²⁺ y Na⁺
- b) Mg²⁺ y Ca²⁺
- c) Fe²⁺ y Fe³⁺
- d) Co²⁺ y Co³⁺
- e) Y³⁺ y Tl³⁺

Problema 76: ¿Cuáles serán los pH de precipitación de los siguientes cationes en solución acuosa 10^{-3}M ¿Cuál será el rango de acidez donde es posible mantener tales cationes en solución sin que precipiten?

- a) Mn²⁺
- b) Fe²⁺
- c) Ni²⁺
- d) Cu²⁺
- e) Fe³⁺
- f) Mg²⁺

Problema 77: Calcular el pH y el porcentaje de hidrólisis de una solución 0.2 M de Fe³⁺.

Problema 78: Calcular el Kps del hidróxido de níquel (II) a partir de los diagramas de potenciales del níquel en medio ácido y en medio alcalino.

Problema 79: Determinar el pH de la solución que resulta de poner en contacto óxido de mercurio (II) sólido con agua pura.

Problema 80: Estudiar posibles cambios cuando se hace burbujear sulfuro de hidrógeno en una solución que contiene iones de hierro (III).

Problema 81: Se hace burbujear bióxido de azufre en una solución de VO_2^+ . Indique los productos finales de la reacción.

Problema 82: El cloruro de titanio (III) es una sal de color violeta, soluble en agua; se desea saber:

a) ¿Será estable la disolución acuosa en medio ácido?

b) Si no lo fuera ¿bajo qué condiciones se podría mantener el ión titanio (III) en solución acuosa?

Problema 83: Se desea saber cuántos ml de solución 0.1 M de dicromato de potasio se necesitarán para oxidar total y exactamente 1 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 20 ml de disolución acidificada con ácido sulfúrico.

Problema 84: ¿Cuál es la máxima concentración de iones plomo (II) que soportarán 200 ml de una solución $3.5 \cdot 10^{-6}$ M de iones cromato sin que ocurra precipitación?

Problema 85: Se hace reaccionar una solución que contiene iones titanio (III) con dicromato de potasio. Indique los productos de la reacción y justifique.

Problema 86: ¿Cuántos gramos de sulfuro cúprico podrán atacarse con 500 ml de una disolución 0.3 N de ácido nítrico?

Problema 87: Calcular la concentración de iones cobre (II) y de iones cobre (I) en disolución obtenida al tratar solución de iones cobre (II) 0.1 M con cobre sólido en exceso.

Problema 88: ¿Qué ocurre si se agrega exceso de álcali a los hidróxidos precipitados de los siguientes cationes?

a) Be^{2+} ; b) Pb^{2+} ; c) Al^{3+} ; d) Sn^{2+} ; e) Cr^{3+} ; f) Zn^{2+}

Problema 89: ¿Qué ocurrirá si a un litro de solución saturada de bromuro de plomo (II) se le agrega medio litro de solución saturada de sulfato de plata? Justificar con cálculos adecuados.

Problema 90: Calcular la solubilidad del sulfuro de cadmio a $\text{pH} = 6$.

Problema 91: Calcular mediante la aplicación de un ciclo de Born-Haber, la energía de enlace entre los átomos de oxígeno en la molécula de ozono.

Problema 92: Se acidifican 50 ml de una solución 0.2 M de hipoclorito de sodio y se le agregan 20 ml de agua oxigenada de 8 volúmenes. Plantear la reacción y calcular el volumen total de gas a obtener en C.N.P.T.

Problema 93: ¿Qué volumen de gas medido en condiciones normales se obtendrá al disolver 85 g de hidruro de litio en 500 ml de agua?

Problema 94: ¿Qué porcentaje de una muestra inicial de ión tetramincinc (II) desaparecerá si a 650 ml de dicha solución 0.23 M se le agregan 50 ml de hidróxido de sodio 0.5 N?

Problema 95: Indique si es posible obtener:

a - sales de mercurio (II) libres a partir de sales de mercurio (I)

b - sales de mercurio (I) libres a partir de sales de mercurio (II)

Justifique sus respuestas.

Problema 96: Analizar los diagramas de potenciales de los elementos del cuarto período y determinar cuáles serán las especies que desproporcionan en contacto con el agua.

Problema 97: Analizar la estabilidad de los estados de oxidación inferiores frente al solvente (agua) para los elementos Cr- Mn -Fe.

Problema 98: Analizar la estabilidad de los estados de oxidación superiores (oxidantes) frente al solvente (agua) para los elementos Cr- Mn -Fe.

Problema 99: La presencia de oxígeno disuelto en las soluciones es inevitable, salvo que se tomen medidas adecuadas, por lo que debe analizarse si los estados de oxidación reductores no reaccionarán con el oxígeno provocando su inestabilidad en solución acuosa.

Problema 100: ¿En cuál de las siguientes situaciones será más fácil oxidar la plata?

- a) En medio ácido
- b) En presencia de iones Cl^-
- c) En presencia de iones S^{2-}

Problema 101: ¿En qué medio será más fácil oxidar el Fe (II), ácido o básico? Justifique.

Problema 102: ¿En qué medio será más oxidante el Co (III), ácido o básico? Justifique.

Problema 103: Explique qué puede ocurrir cuando:

- a) Se agrega hidróxido de sodio en exceso sobre cromo sólido.
- b) Se agrega hipoclorito de sodio en exceso sobre cromo sólido.
- d) Se agrega cinc en exceso sobre una solución alcalina de cromato de potasio.

Respuestas

Problema 43: a) ión hexacuocromo (III): índice de coordinación = 6; f) cloruro de trisetilendiaminacromo (III): índice de coordinación = 6.

Problema 44: a) hibridación sp^3d^2 (octaédrico).

Problema 48: Para el complejo cuadrado plano: momento = 0; para el complejo tetraédrico: momento = 2.9.

Problema 49: En ambos casos hay un electrón desapareado.

Problema 53: a) $E^\circ = 0.226 \text{ V}$.

Problema 55: 10^{-2} M .

Problema 56: $E^\circ = -0.14 \text{ V}$.

Problema 57: Con Zn en todos los casos: a) $E^\circ = 1.052 \text{ V}$; b) $E^\circ = 1.28 \text{ V}$; c) $E^\circ = 1.28 \text{ V}$.

Problema 74: $\text{pH}(\text{Al}^{3+}) = 3.46$; $\text{pH}(\text{Fe}^{3+}) = 2.56$; $\text{pH}(\text{Cr}^{3+}) = 2.9$; $\text{pH}(\text{Zn}^{2+}) = 6$; $\text{pH}(\text{Pb}^{2+}) = 4$.

Problema 76: $\text{pH}(\text{Mn}^{2+}) = 8.47$; $\text{pH}(\text{Fe}^{2+}) = 8.13$; $\text{pH}(\text{Ni}^{2+}) = 7.5$.

Problema 81: Las especies son: V^{3+} y HSO_4^- .

Problema 85: Las especies son: Cr^{3+} y TiO^{2+} .

Problema 87: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.099 \text{ M}$; $[\text{Cu}^+] = 2.48 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Problema 90: $S = 3.02 \cdot 10^{-11} \text{ M}$.

Problema 97: Mn^{2+} es estable en medio ácido y alcalino.

Problema 98: La descomposición en medio alcalino es lenta ($E^\circ = 0.60 \text{ V}$). En medio ácido es catalizada por la luz, calor, etc. ($E^\circ = 1.70 \text{ V}$).

Problema 103: a) precipita el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($E^\circ = 0.48 \text{ V}$); b) $E^\circ = 1.61 \text{ V}$; c) $E^\circ = 0.87 \text{ V}$

16. APENDICE DE DATOS

A1) Constantes de equilibrio en solución acuosa

Los datos de las tablas que se dan a continuación han sido tomados a T = 298.5 K y las unidades utilizadas son atmósferas para la presión; moles/litro para las concentraciones.

Ag	Reacción	Keq	Ag	Reacción	Keq
	$1/2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	$2.6 \cdot 10^{-8}$		$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$8.0 \cdot 10^{-12}$
	$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1.8 \cdot 10^{-10}$		$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
	$\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$5.0 \cdot 10^{-13}$		$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
	$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$8.7 \cdot 10^{-17}$		$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$4.2 \cdot 10^{-14}$
	$\text{AgBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{BrO}_3^-$	$5.4 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ag}(\text{SCN}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
	$\text{AgIO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$	$3.1 \cdot 10^{-8}$		$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6.0 \cdot 10^{-8}$
	$\text{AgCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-15}$		$\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-19}$
	$\text{AgNO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_2^-$	$1.2 \cdot 10^{-4}$		$\text{AgCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
	$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2.3 \cdot 10^{-18}$		$\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$3.9 \cdot 10^{-26}$
	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-50}$		$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 4\text{Ag}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$8.5 \cdot 10^{-45}$
	$\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$			
	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$			
	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$8.0 \cdot 10^{-12}$			

Al	Reacción	Keq	As	Reacción	Keq
	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.2 \cdot 10^{-32}$		$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	$6.0 \cdot 10^{-10}$
	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-19}$		$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{As}(\text{OH})_2^+$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$8.4 \cdot 10^{-10}$		$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Al}(\text{OH})_4^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$6.8 \cdot 10^{-33}$		$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{HASO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{AlF}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1.4 \cdot 10^{-20}$		$\text{HASO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$3.0 \cdot 10^{-12}$
	$\text{AlPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$5.8 \cdot 10^{-19}$			

Au	Reacción	Keq	B	Reacción	Keq
	$\text{Au}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-39}$		$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{AuCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^-$	$5.0 \cdot 10^{-27}$		$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{BO}_3^-$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.9 \cdot 10^{-3}$			
	$\text{Au}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$6.3 \cdot 10^{-42}$			

Ba	Reacción	Keq	Be	Reacción	Keq
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$		$\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$	1.010^{-21}
	$\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5.1 \cdot 10^{-9}$		$\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
	$\text{BaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$			
	$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	Bi	Reacción	Keq
	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$1.5 \cdot 10^{-9}$		$\text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOH}^{2+} + \text{H}^+$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$		$\text{BiOCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{Cl}^-$	$7.6 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Ba}(\text{HPO}_4)(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$	Br	Reacción	Keq
	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$6.0 \cdot 10^{-39}$		$\text{Br}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$7.2 \cdot 10^{-9}$
	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$		$\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}^+$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$		$\text{Br}_3^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Br}^-$	$6.7 \cdot 10^{-1}$

C	Reacción	Keq	Ca	Reacción	Keq
	$\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{dis})$	$4.0 \cdot 10^{-2}$		$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4.7 \cdot 10^{-9}$
	$\text{CO}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4.3 \cdot 10^{-7}$		$\text{CaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$7.1 \cdot 10^{-4}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4.7 \cdot 10^{-11}$		$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$4.9 \cdot 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1.8 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-10}$		$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$7.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$5.9 \cdot 10^{-2}$		$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6.4 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$2.0 \cdot 10^{-29}$
				$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
				$\text{CaHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Cd	Reacción	Keq	Cl	Reacción	Keq
	$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$	$4.5 \cdot 10^{-15}$		$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{dis})$	$6.0 \cdot 10^{-2}$
	$\text{CdCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$		$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$3.4 \cdot 10^{-8}$
	$\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-28}$		$\text{Cl}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Cd}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$2.3 \cdot 10^{-8}$		$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-2}$
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2.5 \cdot 10^{-7}$			
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.2 \cdot 10^{-18}$			
	$\text{CdC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$			
	$\text{CdCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-2}$			
	$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 2\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$4.2 \cdot 10^{-18}$			

Co	Reacción	Keq
	$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^{-16}$
	$\text{CoS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5.0 \cdot 10^{-22}$
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^{-43}$
	$\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} + \text{Na}^+ + 2\text{K}^+$	$2.0 \cdot 10^{-11}$
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$2.2 \cdot 10^{-34}$
	$\text{CoCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$

Cr	Reacción	Keq	Cu	Reacción	Keq
	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-30}$		$\text{CuCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$4.0 \cdot 10^{-1}$		$\text{CuBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Br}^-$	$5.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$1.6 \cdot 10^{-4}$		$\text{CuI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$	$1.1 \cdot 10^{-12}$

$\text{Cr(OH)}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Cu}_2\text{S(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-49}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CrCl}^{2+}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$\text{Cu(NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{CrCl}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CrCl}_2^+$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$\text{CuCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$	$3.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CrBr}^{2+}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$\text{CuI}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{I}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr(IO}_3)_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{IO}_3^-$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cu(CN)}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-16}$
$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$\text{Cu(SCN)} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{SCN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-14}$
$2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$3.39 \cdot 10^1$	$\text{Cu}_2\text{O (s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^-$	$4.0 \cdot 10^{-30}$
		$\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-19}$
		$\text{CuS(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	8.010^{-37}
		$\text{CuCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	1.010^{-10}
		$\text{CuCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$
		$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	4.010^{-14}

Fe	Reacción	Keq	F	Reacción	Keq
	$\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-15}$		$\text{HF(g)} \rightleftharpoons \text{HF(dis)}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
	$\text{FeS(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-19}$		$\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$	3.86
	$\text{FeCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$	H	Reacción	Keq
	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{-36}$		$\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{dis})$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-24}$		$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.1 \cdot 10^{-14}$
	$\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+ + \text{Cl}^-$	10.			
	$\text{FeCl}_2^+ \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + \text{Cl}^-$	0.22	Hg	Reacción	Keq
	$\text{FeCl}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$	0.22		$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1.4 \cdot 10^{-18}$
	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-37}$		$\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Br}^-$	$6.2 \cdot 10^{-23}$
	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^-$	$5.2 \cdot 10^{-29}$
	$\text{Fe(OH)}_3(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-8}$		$\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$1.3 \cdot 10^{-18}$
	$\text{Fe(OH)}_2^+ \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{Hg}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3.5 \cdot 10^{-17}$
	$\text{Fe(OH)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$		$\text{Hg}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-20}$		$\text{Hg}_2\text{HPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$
	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-31}$		$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$
	$\text{FePO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$1.3 \cdot 10^{-22}$		$\text{Hg}_2\text{S(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-45}$
I	Reacción	Keq		$\text{Hg}_2(\text{CN})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{CN}^-$	5.10^{-40}
	$\text{HIO} \rightleftharpoons \text{IO}^- + \text{H}^+$	$2.3 \cdot 10^{-11}$		$(\text{Hg}_2)_3[\text{Co(CN)}_6]_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Co(CN)}_6^{4-}$	$1.9 \cdot 10^{-37}$
	$\text{HIO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$		$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{SCN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-20}$
	$\text{I}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{HIO}$	$4.6 \cdot 10^{-13}$		$\text{HgO(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$	$2.8 \cdot 10^{-26}$
	$\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-$	1.04		$\text{HgS(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-52}$
K	Reacción	Keq		$\text{HgCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
	$\text{K}_2\text{Cl}_6\text{Pt(s)} \rightleftharpoons \text{Cl}_6\text{Pt}^{2-} + 2\text{K}^+$	$3.0 \cdot 10^{-5}$		$\text{HgCl}^{3-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{dis}) + \text{Cl}^-$	$1.4 \cdot 10^{-1}$
	$\text{KClO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{K}^+$	$8.9 \cdot 10^{-3}$		$\text{HgCl}_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
Li	Reacción	Keq		$\text{HgCl}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^-$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
	$\text{LiF(s)} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{F}^-$	$5.0 \cdot 10^{-3}$		$\text{HgBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^-$	$1.3 \cdot 10^{-19}$
	$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$		$\text{HgBr}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2.0 \cdot 10^{-22}$
Na	Reacción	Keq		$\text{Hg(CN)}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-42}$
	$\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	$3.2 \cdot 10^{-1}$		$\text{Hg(SCN)}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{SCN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-20}$
				$\text{HgI}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5.3 \cdot 10^{-31}$

Mg	Reacción	Keq	Mn	Reacción	Keq
	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$8.9 \cdot 10^{-12}$		$\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7.0 \cdot 10^{-15}$
	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$		$\text{MnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$9.0 \cdot 10^{-11}$
	$\text{Mg(HPO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$		$\text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5.6 \cdot 10^{-16}$
	$\text{Mg(NH}_4)_3\text{PO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$			
	$\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$	$6.0 \cdot 10^{-9}$			

N	Reacción	Keq	Ni	Reacción	Keq
	$\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	$1.2 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-16}$
	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{dis})$	50.0		$\text{NiCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{NH}_3(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-5}$		$\text{NiS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-21}$
	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}^{2-} + \text{H}^+$	$4.5 \cdot 10^{-4}$		$\text{Ni(NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightleftharpoons \text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{NH}_4^+$	$9.0 \cdot 10^{-6}$		$\text{Ni(NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1.8 \cdot 10^{-9}$
				$\text{Ni(CN)}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-22}$

O	Reacción	Keq	P	Reacción	Keq
	$\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{dis})$	$1.4 \cdot 10^{-3}$		$\text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^+$	$4.5 \cdot 10^{-4}$
	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-14}$		$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-} + \text{H}^+$	$<10^{-36}$		$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{H}^- + \text{H}^+$	$1.5 \cdot 10^{-12}$		$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{O}_2\text{H}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-} + \text{H}^+$	$<<10^{-12}$		$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6.2 \cdot 10^{-8}$
				$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-12}$

Pb	Reacción	Keq	Pd	Reacción	Keq
	$\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\text{PdCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$7.1 \cdot 10^{-12}$
	$\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$		$\text{PdCl}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}^{4+} + 2\text{Cl}^-$	$1.1 \cdot 10^{-24}$
	$\text{Pb(OH)}_3^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-14}$			
	$\text{Pb(OH)}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	Pt	Reacción	Keq
	$\text{PbS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$7.0 \cdot 10^{-29}$		$\text{PtBr}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1.5 \cdot 10^{-21}$
	$\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$		$\text{PtCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8.9 \cdot 10^{-16}$
	$\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-16}$		$\text{PtI}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{4+} + 6\text{I}^-$	$1.0 \cdot 10^{-19}$
	$\text{PbCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.5 \cdot 10^{-13}$		$\text{Pt(NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$5.9 \cdot 10^{-10}$
	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$3.0 \cdot 10^{-44}$			
	$\text{PbAc}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ac}^-$	$1.0 \cdot 10^{-2}$			
	$\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1.6 \cdot 10^{-5}$			
	$\text{PbBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Br}^-$	$4.6 \cdot 10^{-6}$			
	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	$7.0 \cdot 10^{-9}$			
	$\text{PbF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^-$	$3.7 \cdot 10^{-8}$			
	$\text{Pb(BrO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{BrO}_3^-$	$7.9 \cdot 10^{-6}$			
	$\text{Pb(IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$2.5 \cdot 10^{-13}$			
	$\text{Pb}_2\text{Fe(CN)}_6 \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	$9.5 \cdot 10^{-19}$			

S	Reacción	Keq	Se	Reacción	Keq
	$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-1}$		$\text{H}_2\text{Se}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{dis})$	$9.4 \cdot 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{S}(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	$9.1 \cdot 10^{-8}$		$\text{H}_2\text{Se}(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}^+$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$1.2 \cdot 10^{-12}$		$\text{HSe}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
	$\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{dis})$	1.84		$\text{H}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}^+$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
	$\text{SO}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1.7 \cdot 10^{-2}$		$\text{HSeO}_3^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-6}$		$\text{HSeO}_4^- \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$8.9 \cdot 10^{-3}$
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1.26 \cdot 10^{-2}$			
Sb	Reacción	Keq	Sn	Reacción	Keq
	$\text{HSb}(\text{OH})_6 \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OH})_6^- + \text{H}^+$	$4.0 \cdot 10^{-5}$		$\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
				$\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-21}$
Si	Reacción	Keq		$\text{Sn}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-10}$		$\text{Sn}(\text{OH})_3^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-26}$
	$\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-12}$		$\text{SnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-26}$
				$\text{SnI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{I}^-$	$8.3 \cdot 10^{-6}$
				$\text{SnF}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 6\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-18}$

Sr	Reacción	Keq	Tl	Reacción	Keq
	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$		$\text{TlBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{BrO}_3^-$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
	$\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{TlBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$	$3.6 \cdot 10^{-6}$
	$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$		$\text{Tl}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$9.8 \cdot 10^{-13}$
	$\text{SrF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{Tl}(\text{SCN}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{SCN}^-$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
	$\text{SrHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$		$\text{Tl}(\text{IO}_3)(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{IO}_3^-$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$1.0 \cdot 10^{-31}$	V	Reacción	Keq
	$\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	$1.8 \cdot 10^{-6}$		$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$3.3 \cdot 10^{-7}$		$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{VO}_4(\text{aq}) + \text{H}^+$	$6.1 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$5.6 \cdot 10^{-8}$		$\text{H}_3\text{VO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{H}^+$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
				$\text{H}_2\text{VO}_4^- \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$9.1 \cdot 10^{-9}$
Te	Reacción	Keq		$\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-13}$
	$\text{H}_2\text{Te}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te}(\text{dis})$	$2.0 \cdot 10^{-1}$		$3\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{OH}^-$	$3.8 \cdot 10^{-11}$
	$\text{H}_2\text{Te}(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HTe}^- + \text{H}^+$	$2.3 \cdot 10^{-3}$		$2\text{VO}_2^{3+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{4+} + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \cdot 10^{-25}$
	$\text{HTe}^- \rightleftharpoons \text{Te}^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	Zn	Reacción	Keq
Tl	Reacción	Keq		$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
	$\text{TlCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	$1.82 \cdot 10^4$		$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{TlI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{I}^-$	$5.9 \cdot 10^{-8}$		$\text{Zn}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Tl}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + \text{S}^{2-}$	$6.7 \cdot 10^{-22}$		$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{dis}) + 2\text{OH}^-$	$4.8 \cdot 10^{-8}$

$\text{ZnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.7 \cdot 10^{-27}$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-36}$	$\text{ZnCl}_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{ZnCl}^+ + \text{Cl}^-$	3.16
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$\text{ZnCl}_3^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}(\text{dis}) + \text{Cl}^-$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$\text{ZnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$8.7 \cdot 10^{-23}$	$\text{ZnCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$1.0 \cdot 10^1$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3.4 \cdot 10^{-10}$	$\text{ZnCl}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^-$	3.16
$\text{Zn}(\text{CN})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{CN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-16}$	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$2.1 \cdot 10^{-16}$

A2) Potenciales de ionización de los elementos al estado gaseoso.

Las energías están expresadas en eV y los elementos ordenados por número atómico. Los números que aparecen como superíndices corresponden a la última cifra significativa del dato correspondiente y son aproximados. Todos los valores que aparecen entre paréntesis son dudosos. Para convertir las energías: 1 eV = 96.43 kJ/mol.

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4
H	13.59	-	-	-	Ar	15.76	27.5	40.7	61.0
He	24.56	54.1	-	-	K	4.34	31.7	45.5	60.6
Li	5.40	75.4	121.8	-	Ca	6.11	11.9	51.0	67.0
Be	9.32	18.2	153.9	216.6	Sc	6.7	12.8	24.8	73.6
B	8.28	25.1	37.9	259.3	Ti	6.84	13.6	27.6	43.3
C	11.27	24.8	47.9	64.5	V	6.71	14.1	26.5	(48)
N	14.55	29.6	47.4	77.4	Cr	6.74	16.7	(32)	(51)
O	13.62	35.2	54.9	77.4	Mn	7.43	15.64	(34)	(53)
F	17.43	34.9	62.7	87.3	Fe	7.83	16.5	30	(56)
Ne	21.56	40.9	63.9	96.4	Co	7.84	17.4	(34)	(53)
Na	5.14	47.3	71.7	98.9	Ni	7.63	18.2	(36)	(56)
Mg	7.64	15.0	80.2	109.3	Cu	7.72	20.2	(38)	(59)
Al	5.97	18.8	28.5	120.0	Zn	9.39	18.0	40.0	(62)
Si	8.15	16.4	33.5	45.2	Ga	5.97	20.5	30.8	63.9
P	10.9	19.7	30.2	51.4	Ge	8.13	16.0	34.2	45.7
S	10.36	23.4	35.1	47.1	As	10.5	20.0	28.3	50.1
Cl	12.90	23.7	39.9	53.5	Se	9.73	(21)	34.0	42.9

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4
Br	11.76	19.2	35.6	50.2	En	5.64	11.2	-	-
Kr	14.0	24.5	36.8	(52)	Gd	6.7	-	-	-
Rb	4.17	27.3	39.7	(53)	Tb	6.7	-	-	-
Sr	5.69	11.0	(43)	57.0	Dy	6.8 ⁶	-	-	-
Y	6.5	12.3	20.4	(62)	Yb	6.22	12	-	-
Zr	6.95	14.0	24.1	34.0	Cp	-	-	(19)	-
Nb	-	(13)	(25)	(38)	Hf	-	14.8	(21)	(31)
Mo	7.06	-	(27)	46.0	Ta	-	-	(22)	(33)
-	-	-	(29)	(43)	W	7.94	-	(24)	(35)
Ru	7.5 ³	(16)	(29)	(47)	Re	8	(13)	(26)	(38)
Rh	7.7	(18)	(31)	(46)	Os	8.7	(15)	(25)	(40)
Pd	8.1	19.8	(33)	(49)	Ir	9.2	(16)	(27)	(39)
Ag	7.58	21.4	35.9	(52)	Pt	8.9	18.5	(29)	(41)
Cd	8.99	16.9	38.1	(55)	Au	9.23	20.0 ⁷	(30)	(44)
In	5.79	18.9	27.9	57.9	Hg	10.44	18.8	34 ⁷	(46)
Sn	7.30	14.6	30.7	39.4	Tl	6.12	20.3	29.8	50 ⁷
Sb	8.64	(17)	24.9	44.2	Pb	7.42	15.0	31.9	42.1
Te	8.96	(19)	30.6	37.8	Bi	(8.8)	(17)	26.6	(45)
I	10.44	19.0	(31)	(42)	Po	(8.2)	(19)	(26)	(38)
Xe	12.13	21.2	32.1	(45)	-	(9.6)	(18)	(30)	(41)
Cs	3.89	23.4	(34)	(46)	Rn	10.75	(20)	(30)	(44)
Ba	5.21	10.0	(37)	(49)	-	-	(22)	(32)	(43)
La	5.6	11.4	19.1	(52)	Ra	5.27	10.1	(34)	(46)
Ce	6.54 ⁴	-	-	36.5 ⁵	Ac	-	-	-	(49)
Pr	5.8 ⁶	-	-	-	Th	-	-	-	29.4
Nd	6.3 ⁶	-	-	-	Pa	-	-	-	-
Sm	5.6	11.4	-	-	U	4	-	-	-

A3) Afinidad electrónica de algunos elementos al estado gaseoso en kJ/mol

Nº Atómico	Elemento	Ión	Afinidad (Af)
1	H	H ⁻	-72.8
8	O	O ²⁻	744.7
9	F	F ⁻	-332.6
16	S	S ²⁻	330.5
17	Cl	Cl ⁻	-348.7
34	Se	Se ²⁻	405.8
35	Br	Br ⁻	-324.5
53	I	I ⁻	-295.3

Fuente: E. C. M. Chem. and W. E. Wentworth; J. Chem. Educ.; 52, 486 (1975)

A4) Energías de hidratación de iones gaseosos en kJ/mol

Elemento	E _h	Elemento	E _h	Elemento	E _h
H ⁺	-1090	Sc ³⁺	-3888	Hg ²⁺	-1825
Li ⁺	-511	Y ³⁺	-3596	Al ³⁺	-4616
Na ⁺	-411	La ³⁺	-3263	Ga ³⁺	-4628
K ⁺	-349	Cr ²⁺	-1841	In ³⁺	-4071
Rb ⁺	-316	Cr ³⁺	-4380	Tl ⁺	-343
Cs ⁺	-284	Mn ²⁺	-1831	Tl ³⁺	-4142
Be ²⁺	-2472	Cu ⁺	-569	Pb ²⁺	-1497
Mg ²⁺	-1906	Cu ²⁺	-2087	S ²⁻	-1270
Ca ²⁺	-1593	Ag ⁺	-479	F ⁻	-450
Sr ²⁺	-1447	Zn ²⁺	-2028	Cl ⁻	-317
Ba ²⁺	-1318	Cd ²⁺	-1801	Br ⁻	-303
				I ⁻	-257

Fuente: D. R. Rosseinsky. Chem. Rev.; 65; 467 (1965)

A5) Calores de sublimación en kJ/mol

Elemento	ΔH_s°						
Li	161.5	Cu	337.6	Ti	469.9	Si	455.6
Na	108.1	Ag	284.1	V	514.2	Ge	374.5
K	89.6	Au	368.0	Nb	721.3	Sn	302.1
Rb	85.8	Pt	565.7	Ta	782.0	Pb	195.1
Cs	78.2	Zn	130.7	Cr	397.0	P blanco	332.2
Be	324.3	Cd	111.8	Mo	658.1	As	302.5
Mg	146.4	Hg	61.4	W	849.8	Sb	264.4
Ca	178.2	B	571.1	Fe	415.5	Bi	209.6
Sr	163.6	Al	392.3	Co	428.4	S	277.0
Ba	177.8	Ga	273.6	Ni	430.1	Se	227.2
Sc	377.8	Tl	182.2	I	106.7		
Mn	283.3	Y	424.7	C	716.7		

A6) Energías de enlace en kJ/mol

Enlace	E_E	Enlace	E_E	Enlace	E_E
H-H	-435.1	C=O (ald)	-734.4	Na-Na	-72.4
H-B	-389.5	C=O (cet)	-748.9	Si-Si	-209.2
H-C (CH ₄)	-415.5	C-S	-280.3	Si-Br	-305.4
H-Si	-318	C-F	-460.2	Si-Cl	-358.6
H-N	-390.8	C-Cl	-334.7	P-P	-213.4
H-P	-322.2	C-Br	-284.5	P-Cl	-326.4
H-As	-245.2	C-I	-217.6	P-Br	-267.8
H-Sb	-254.8	N-N	-188.3	S-S	-280.3
H-O	-462.3	N=N	-376.6	S-Cl	-249.8
H-S	-338.9	N=N	-941.4	Cl-Cl	-242.3
H-Se	-276.1	N-O	-209.2	Cl-As	-305.4
H-Te	-238.5	N=O	-606.7	Cl-Br	-217.6
H-F	-564.8	N-F	-234.3	Br-Br	-192.5
H-Cl	-431.4	N-Cl	-192.5	I-I	-151
H-Br	-365.7	O-O	-146.4	F-F	-157.3
H-I	-298.7	O-O (param.)	-498.3	F-Si	-539.7
Li-Li	-104.6	O-Si	-443.5	F-S	-297.1
C-C (dia)	-355.6	O-As	-309.6	F-Cl	-255.2
C-C	-221.8	O-Sb	-309.6	F-Br	-255.2
C=C	-612.5	O-F	-188.3	C=N	-606.7
C=C	-336	O-Cl	-202.9	C=N	-891.2
C-Si	-313.8	C-N	-284.5	C-O	-355.6

A7) Energías reticulares en kJ/mol

Metales alcalinos:

iónes (g)	H ⁻	CN ⁻	O ²⁻	O ₂ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻
Li+	-920	-	-2895	-	-979	-1029	-849	-849	-762	-
Na+	-808	-715	-	-	-845	-910	-773	-741	-700	-2213
K+	-690	-653	-	-703	-770	-831	-695	-669	-637	-
Rb+	-678	-628	-	-678	-736	-775	-678	-656	-626	-
Cs+	-653	-595	-	-653	-703	-741	-656	-639	-611	-
NH ₄ ⁺	-	-619	-	-	-	-799	-674	-644	-607	-

Metales Alcalinotérreos:

iónes (g)	O ²⁻	F ⁻	S ²⁻	Cl ⁻	Se ²⁻
Be ²⁺	-4406	-	-	-	-
Mg ²⁺	-3820	-2920	-3305	-	-
Ca ²⁺	-3443	-2632	-3042	-2223	-2924
Sr ²⁺	-3268	-2498	-2908	-2155	-2971
Ba ²⁺	-3100	-2360	-2766	-	-2644

Metales de Transición:

iónes (g)	F ⁻	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cr ³⁺	-	-19531	-	-	-	-	-
Mn ²⁺	-2732	-3862	-3360	-3280	-	-	-
Fe ²⁺	-2066	-3933	-	-	-	-	-
Co ²⁺	-	-3953	-	-	-	-	-
Ni ²⁺	-2979	-4017	-	-	-	-	-
Cu ⁺	-	-3272	-2874	-2883	-	-	-
Cu ²⁺	-	-	-	-2912	-	-	-
Ag ⁺	-952	-2983	-	-	-895	-882	-871
Zn ²⁺	-	-4037	-3569	-3531	-	-	-
Cd ²⁺	-2812	-3807	-3381	-3347	-	-	-
Hg ²⁺	-	-	-3556	-3548	-	-	-
Cu ⁺	-	-	-	-	-981	-964	-952

Metales “p”:

iónes (g)	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Al ³⁺	-15100	-	-	-	-	-
Sn ⁴⁺	-11632	-	-	-	-	-
Pb ²⁺	-	-3084	-3079	-	-	-
Pb ⁴⁺	-11619	-	-	-	-	-
Tl ⁺	-	-	-	-711	-699	-678

A8) Calores de formación en kJ/mol a 298.2 K

Ordenados según grupos periódicos considerando el elemento menos electronegativo del compuesto y excluyendo al hidrógeno.

Comp.	ΔH°	Comp.	ΔH°	Comp.	ΔH°	Comp.	ΔH°
LiH(s)	-90.65	K ₂ SO ₄ (s)	-1433.7	Mg(OH) ₂ (s)	-924	CrCl ₃ (s)	-556
Li ₂ C ₂ (s)	-59.4	RbO ₂ (s)	-285	Mg(NO ₃) ₂	-790.2	MnO ₂ (s)	-520
Li ₃ N(s)	-198.7	RbF(s)	-549.3	MgSO ₄ (s)	-1261	MnF ₂ (s)	-793
Li ₂ O(s)	-598.73	Rb ₂ S(s)	-348	CaH ₂ (s)	-186.2	MnCl ₂ (s)	-481
LiF(s)	-612.96	RbCl(s)	-430.6	CaC ₂ (s)	-59.8	FeO(s)	-272
Li ₂ S(s)	-445.6	RbBr(s)	-389.2	CaO(s)	-635.1	Fe ₂ O ₃ (s)	-825
LiCl(s)	-408.27	RbI(s)	-328	CaCO ₃ (s)	-1207	Fe(CO) ₅ (l)	-774
LiBr(s)	-350.91	Rb(OH)(s)	-413.8	Ca(OH) ₂ (s)	-986	FeS(s)	-100
LiI(s)	-271.08	Rb ₂ CO ₃ (s)	-1128	Ca(NO ₃) ₂	-938.4	CoO(s)	-211
Li ₂ CO ₃ (s)	-1215.6	RbNO ₃ (s)	-489.7	CaSO ₄ (s)	-1434	Co(OH) ₂	-453
LiNO ₃ (s)	-482.33	Rb ₂ SO ₄ (s)	-1424.7	SrH ₂ (s)	-180.3	NiO(s)	-244
LiOH	-487.85	CsO ₂ (s)	-290	SrC ₂ (s)	-75	Ni(OH) ₂ (s)	-538
Li ₂ SO ₃ (s)	-1169.0	CsF(s)	-554.7	SrO(s)	-592	Cu ₂ O(s)	-171
Li ₂ SO ₄ (s)	-1434.4	Cs ₂ S(s)	-339	SrF ₂ (s)	-1216.3	CuO(s)	-162
NaH(s)	-56.44	CsCl(s)	-433	SrS(s)	-472.4	CuCl(s)	-137
Na ₂ C ₂ (s)	17.2	CsBr(s)	-395	SrCl ₂ (s)	-828.8	CuCl ₂ (s)	-218
Na ₂ O(s)	-415.89	CsI(s)	-337	SrBr ₂ (s)	-717.6	Cu ₂ S(s)	-81
Na ₂ O ₂ (s)	-513.21	Cs ₂ CO ₃ (s)	-1119	SrI ₂ (s)	-558.1	CuS(s)	-53
NaF(s)	-573.63	CsOH(s)	-407	SrCO ₃ (s)	-1220	CuSO ₄ (s)	-772
Na ₂ S(s)	-372.4	CsNO ₃ (s)	-494.2	Sr(OH) ₂ (s)	-959	AgF(s)	-204.7
NaCl(s)	-411.12	Cs ₂ SO ₄ (s)	-1420	Sr(NO ₃) ₂	-978	Ag ₂ O(s)	-31
NaBr(s)	-361.41	BeH ₂ (s)	-19.25	SrSO ₄ (s)	-1453	AgNO ₃ (s)	-124
NaI(s)	-287.9	Be ₂ C(s)	-117.1	BaH ₂ (s)	-178.7	AgCl(s)	-127
NaCN(s)	-90.71	BeO(s)	-609.6	BaO(s)	-553.5	AgBr(s)	-100
Na ₂ CO ₃	-1130.9	BeF ₂ (s)	-1026.7	BaO ₂ (s)	-634.3	AgI(s)	-62
NaNO ₂ (s)	-359.4	BeS(s)	-234.3	BaF ₂ (s)	-1207.1	ZnO(s)	-348
NaNO ₃ (s)	-424.8	BeCl ₂ (s)	-490.3	BaS(s)	-460	Zn(OH) ₂ (s)	-642
Na ₂ SO ₃ (s)	-1190.4	BeBr ₂ (s)	-353.5	BaCl ₂ (s)	-858.6	ZnS(s)	-185
Na ₂ SO ₄ (s)	-1381.1	BeI ₂ (s)	-192.4	BaBr ₂ (s)	-757.3	CdO(s)	-258
KH(s)	-57.7	BeCO ₃ (s)	-1025.1	BaI ₂ (s)	-602.1	Cd(OH) ₂ (s)	-561
KO ₂ (s)	-283	Be(OH) ₂ (s)	-902.8	BaCO ₃ (s)	-1216.3	CdS(s)	-162
KF(s)	-567.4	BeSO ₄ (s)	-1205.2	Ba(OH) ₂	-944.7	HgO(s)	-91
K ₂ S(s)	-418	MgH ₂ (s)	-76	Ba(NO ₃) ₂	-992	Hg ₂ Cl ₂ (s)	-265
KCl(s)	-436.7	MgO(s)	-601	BaSO ₄ (s)	-1473.2	HgS(s) ^{negro}	-50
KBr(s)	-393.8	MgF ₂ (s)	-1124	TiO ₂ (s)	-912	B ₂ O ₃ (s)	-1273
KI(s)	-327.6	MgS(s)	-345	TiF ₄ (s)	-1548	BF ₃ (g)	-1137
KCN(s)	-113.5	MgCl ₂ (s)	-641	TiCl ₄ (l)	-750.2	BCl ₃ (l)	-427
K ₂ CO ₃ (s)	-1150.2	MgBr ₂ (s)	-518	Cr ₂ O ₃ (s)	-1139	BBr ₃ (l)	-239
KNO ₃ (s)	-492.7	MgI ₂ (s)	-364	CrO ₃ (s)	-589	Al ₂ O ₃ (s)	-1632
OHK(s)	-425.9	MgCO ₃ (s)	-1111	CrF ₃ (s)	-1159	TiF(s)	-325
						TiCl(s)	-204

Compuesto	ΔH°	Compuesto	ΔH°	Compuesto	ΔH°
TlBr(s)	-173	SbH ₃ (g)	145	N ₂ O ₃ (g)	83.7
TlI(s)	-124	Sb ₄ O ₆ (s)	-1403	NO ₂ (g)	33.2
CF ₄ (g)	-6	Sb ₂ O ₅ (s)	-972	N ₂ O ₄ (g)	9.16
CH ₄ (g)	-74.85	BiH ₃ (g)	277.8	N ₂ O ₅ (s)	-43.1
C ₂ H ₂ (g)	226.7	Bi ₂ O ₃ (s)	-573.9	HNO ₃ (l)	-174
HCN(l)	105	BiOCl(s)	-369.3	PH ₃ (g)	5.4
CO(g)	-110.5	O ₃ (g)	142.7	P ₄ O ₁₀ (s)	-308.9
CO ₂ (g)	-393.5	H ₂ O(l)	-285.83	H ₃ PO ₄ (s)	-1277.8
CCl ₄ (l)	-139.5	H ₂ O(g)	-238.91	PCl ₃ (l)	-319.3
CS ₂ (l)	89.7	H ₂ O ₂ (l)	-187.8	PCl ₅ (s)	-443.1
SiH ₄ (g)	55.2	D ₂ O(l)	-294.6	AsH ₃ (g)	66.4
SiO ₂ (s) _{cuarzo}	-859.4	H ₂ S(g)	-20.6	As ₄ O ₆ (s)	-1312
SiF ₄ (g)	-1615	SO ₂ (g)	-225.3	As ₂ O ₅ (s)	-924
SiCl ₄ (l)	-604	SO ₃ (g)	-395.7	HF(g)	-271.1
SiBr ₄ (l)	-398	SF ₄ (g)	-774.9	HCl(g)	-92.3
SiI ₄ (l)	-132	SF ₆ (g)	-1209	HBr(g)	-36.4
GeO ₂ (s)	-537	SCl ₂ (l)	-50.2	HI(g)	25.94
SnO ₂ (s)	-581	S ₂ Cl ₂ (l)	-59.4	H ₂ Se(g)	29.7
SnCl ₂ (s)	-350	PbO(s)	-216	SeO ₂ (s)	-225.3
SnCl ₄ (s)	-545	PbO ₂ (s)	-276.6	H ₂ Te(g)	99.6
NH ₃ (g)	-46.1	PbCl ₂ (s)	-359	TeO ₂ (s)	-322.6
N ₂ O(g)	82	NO(g)	90.25		

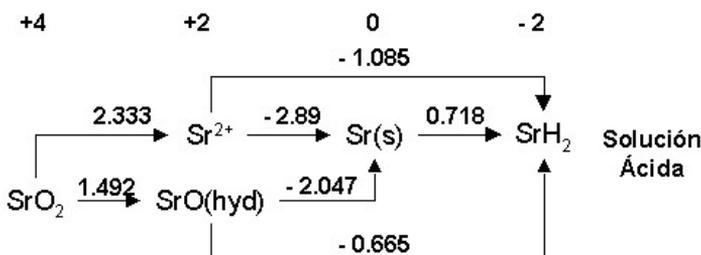
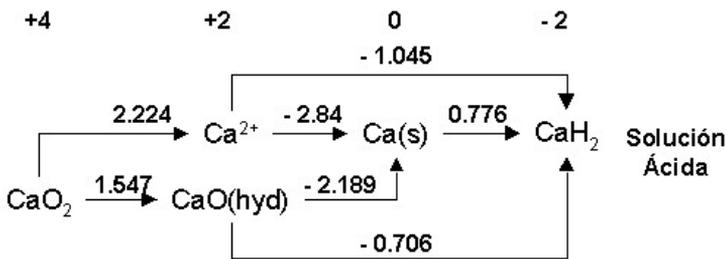
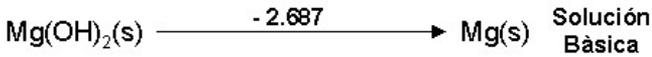
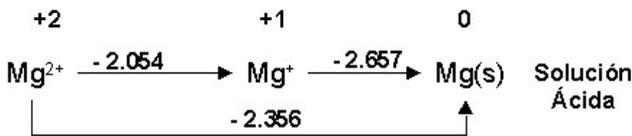
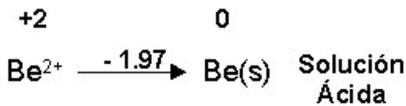
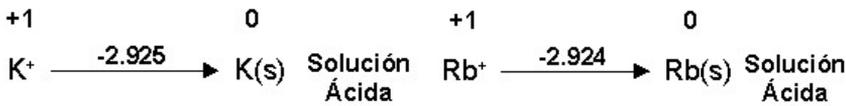
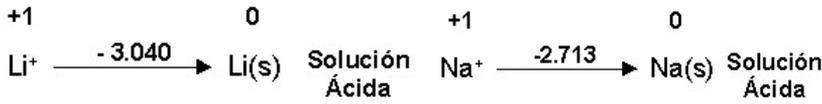
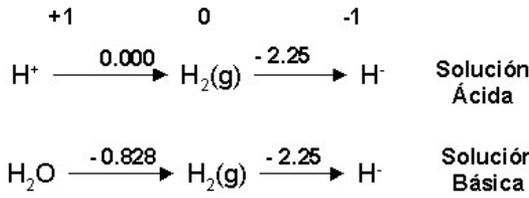
A9) Diagramas de Latimer

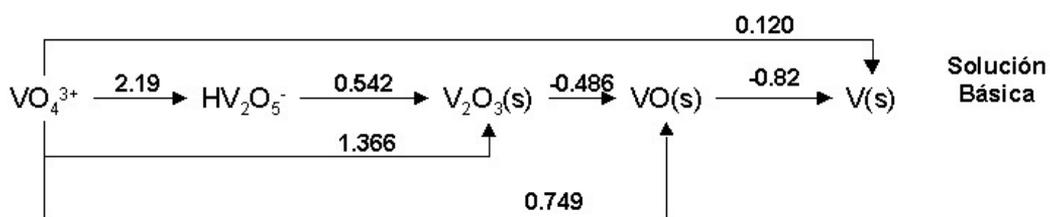
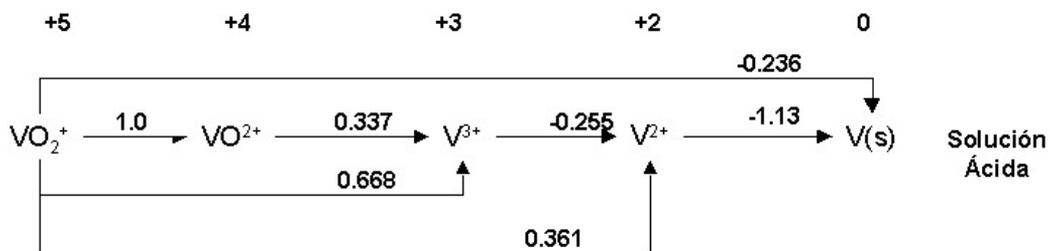
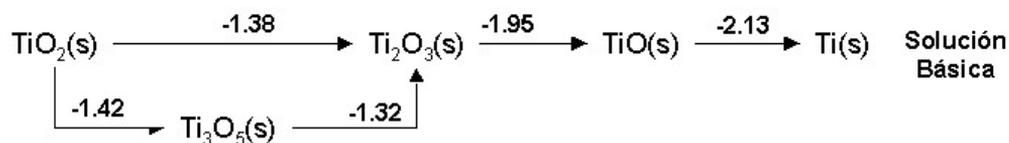
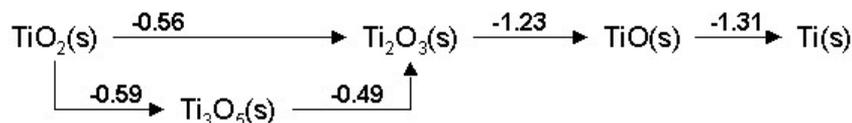
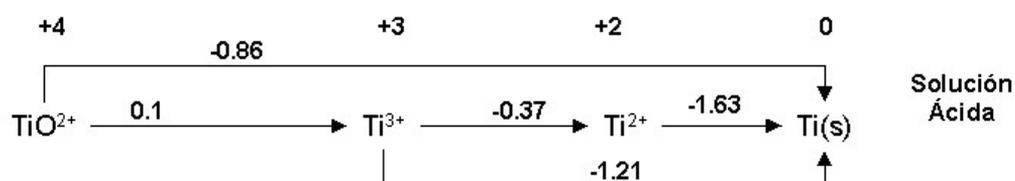
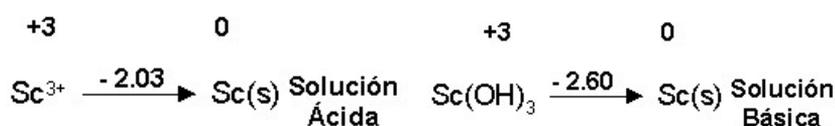
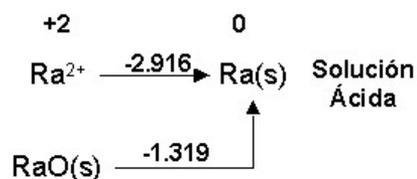
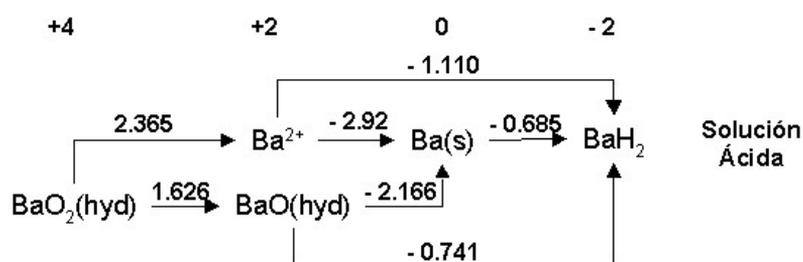
Los potenciales normales dados aquí se expresan en la forma de Diagramas de Latimer. Los datos y las especies que aparecen entre paréntesis son inciertos. La mayoría de los datos, se han tomado de A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan (eds.), *Standard potentials in aqueous solution*. Nueva York (1985) y de D. F. Shriver, P. W. Atkins y C. H. Langford, *Química Inorgánica*, España (1998).

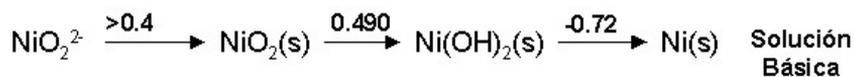
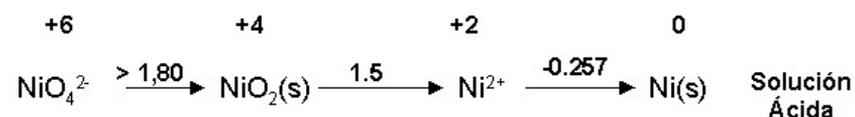
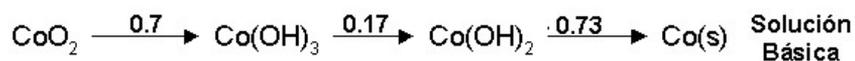
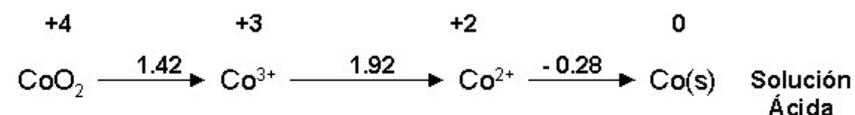
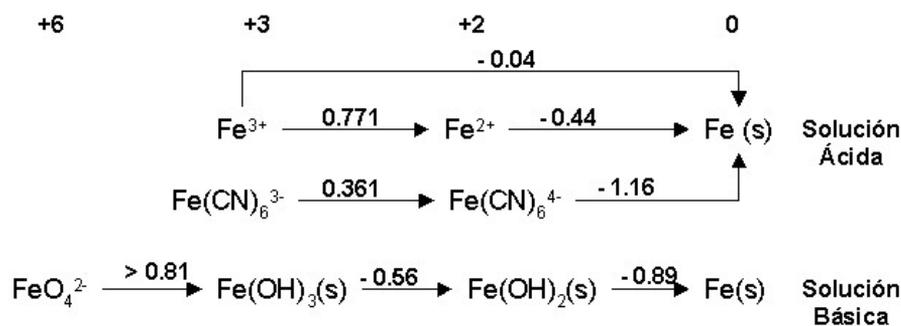
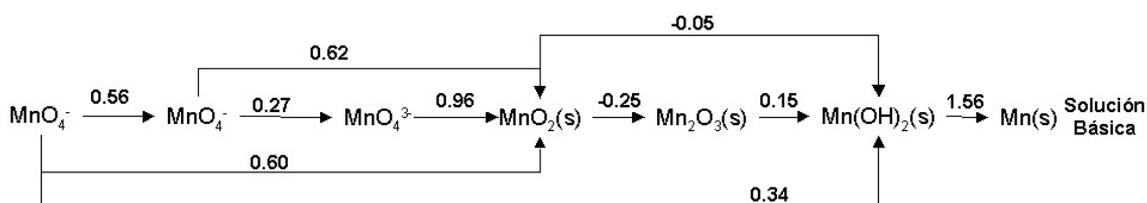
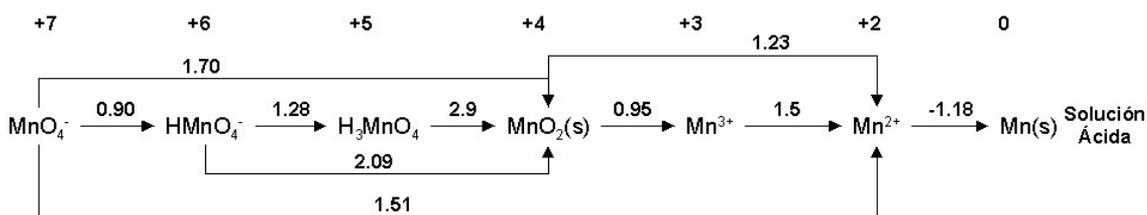
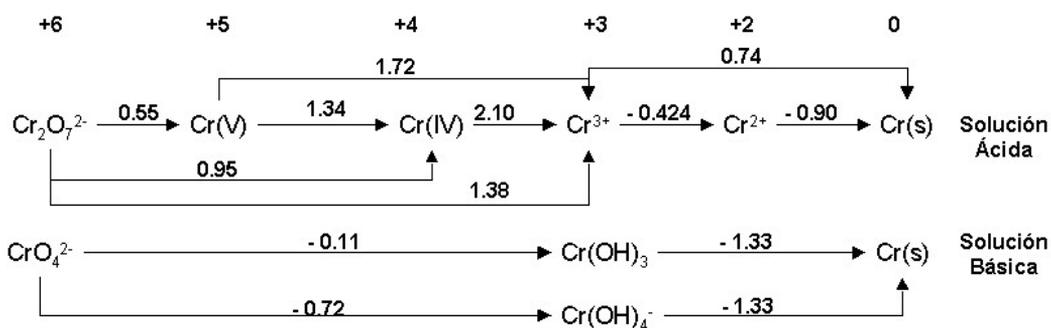
También se utilizó información de la página Web Elements Periodic Table of the elements; Mark Winter "<http://www.shef.ac.uk/chemistry>" Royal Society of Chemistry (1998). También se pueden obtener datos de todo tipo en la dirección: "<http://www.webelements.com>" cuyo acceso es libre y gratuito.

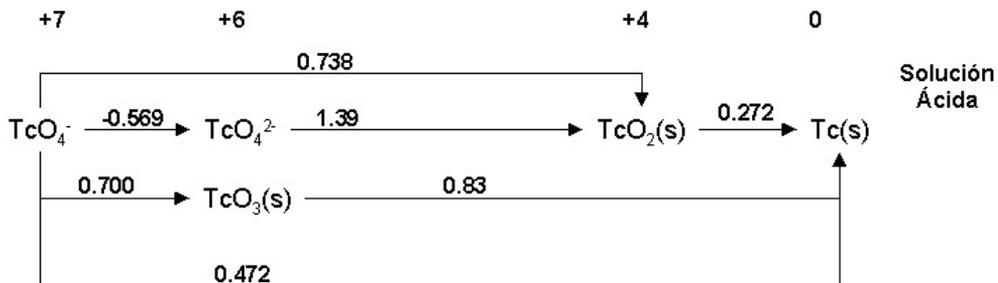
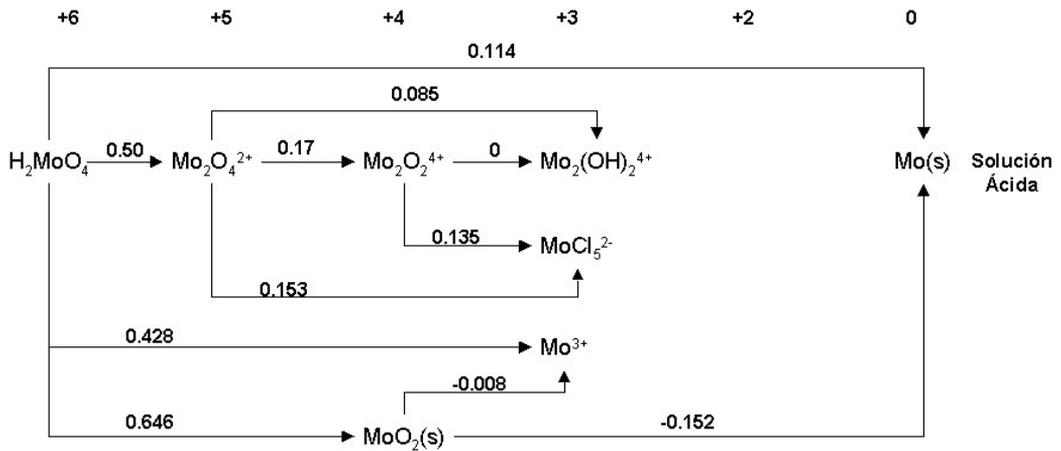
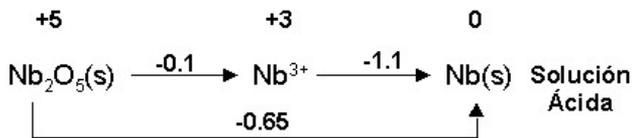
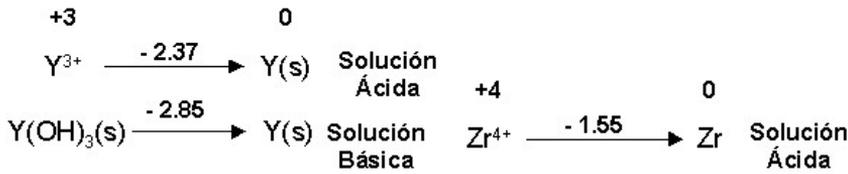
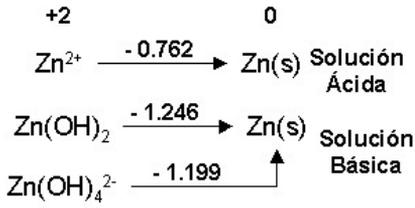
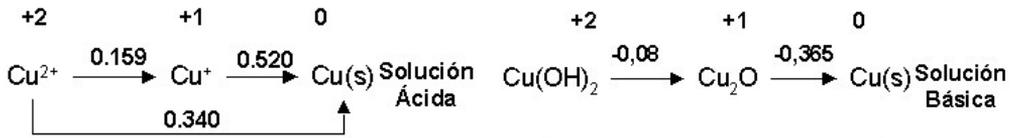
Los **Diagramas de Latimer** son útiles para resumir los datos cuantitativos de cada elemento; en ellos el valor del potencial normal (en voltios) se escribe sobre una línea horizontal que conecta especies del elemento en sus diferentes estados de oxidación. La forma más oxidada del elemento se escribe en la parte izquierda, y hacia la derecha aparecen, sucesivamente, los estados de oxidación inferiores. La conversión del diagrama de Latimer en una semirreacción implica su ajuste incluyendo las especies presentes en disolución acuosa de acuerdo al medio en que se desarrolla la reacción. De esta forma los diagramas de potenciales en medio ácido corresponden a pH= 0 y los de medio básico a pH= 14.

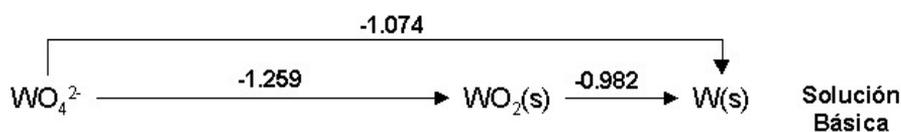
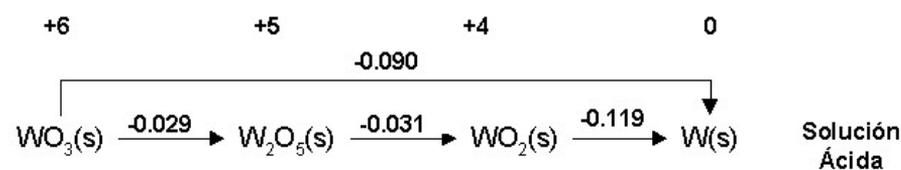
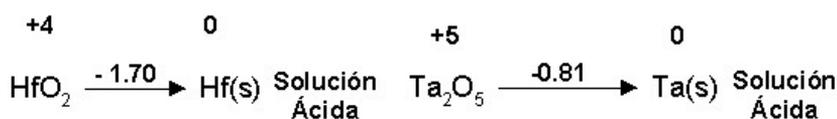
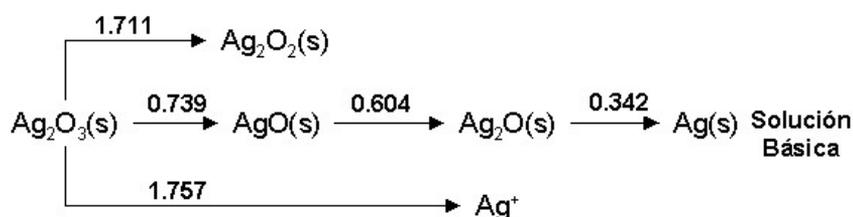
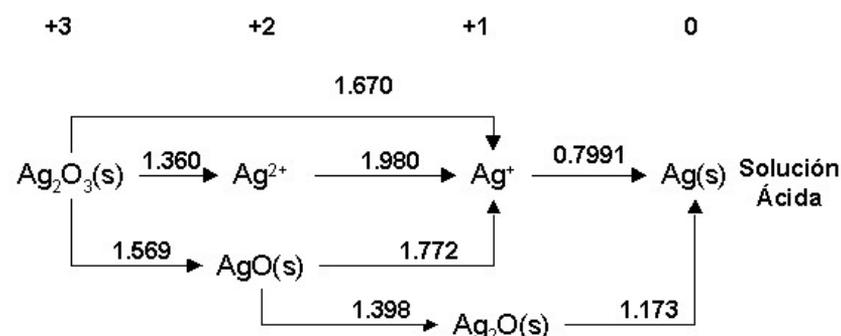
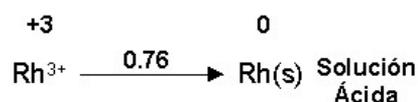
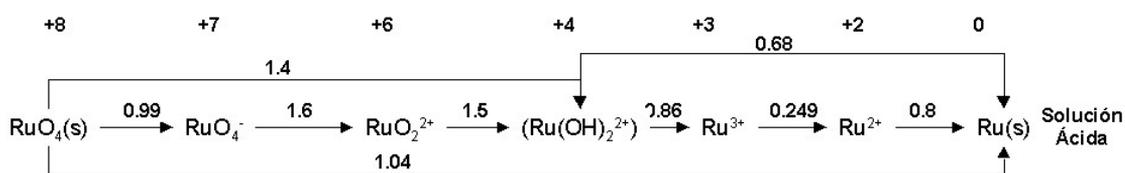
Como se ve un diagrama de Latimer es un resumen compacto de gran cantidad de información y muestra las relaciones existentes entre las diversas especies de forma particularmente clara. Su disposición por elementos hace que sea fácil localizar la información que se necesita y situarla en el contexto de las variaciones periódicas.

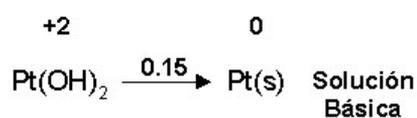
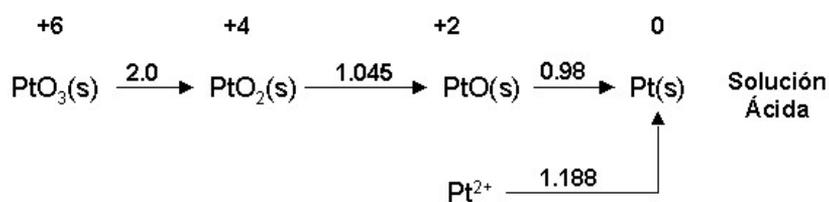
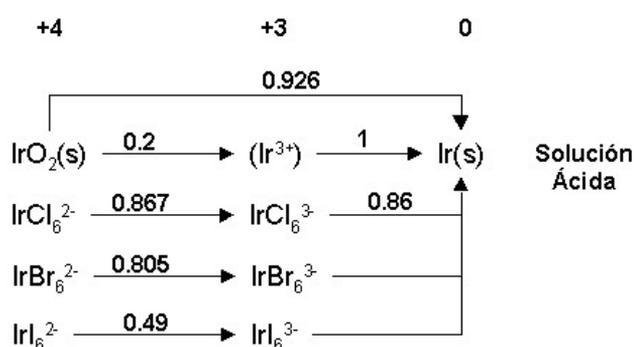
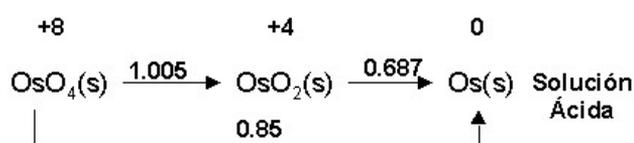
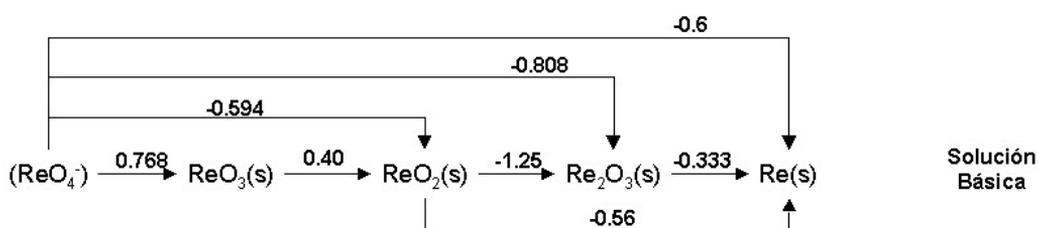
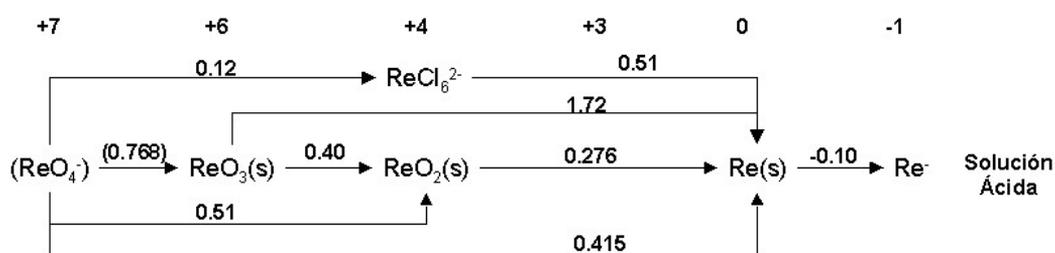


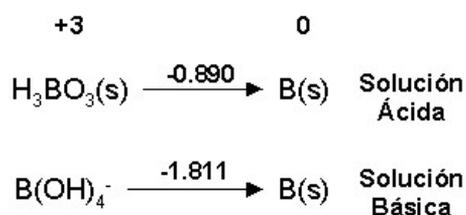
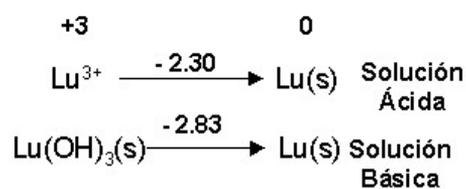
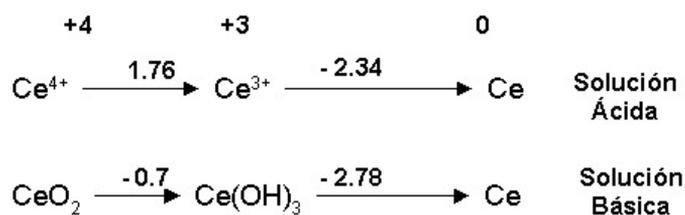
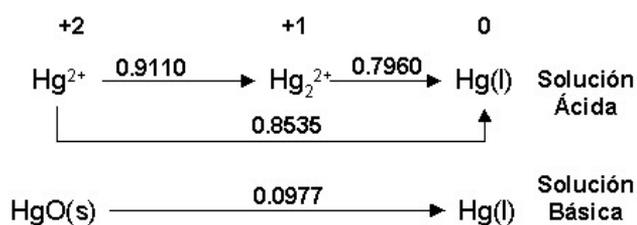
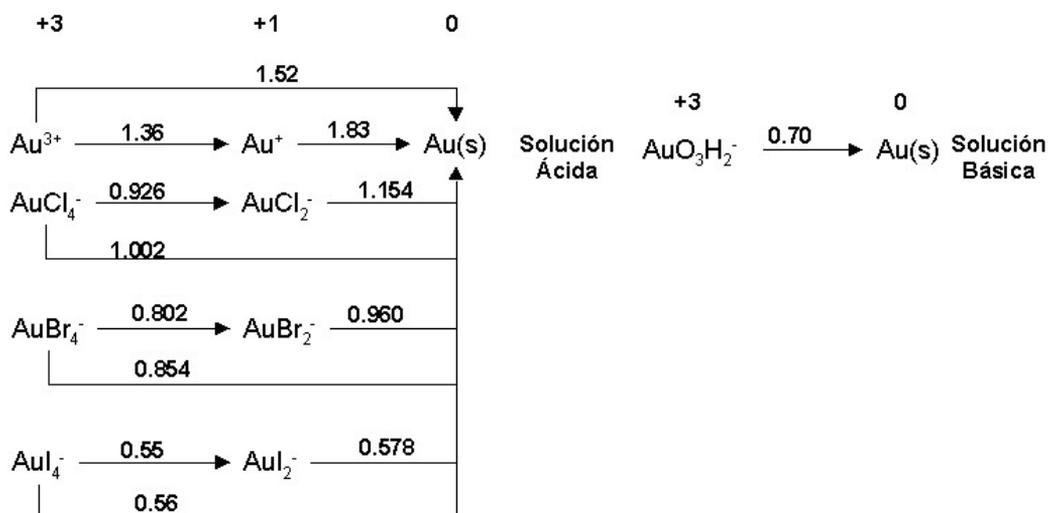


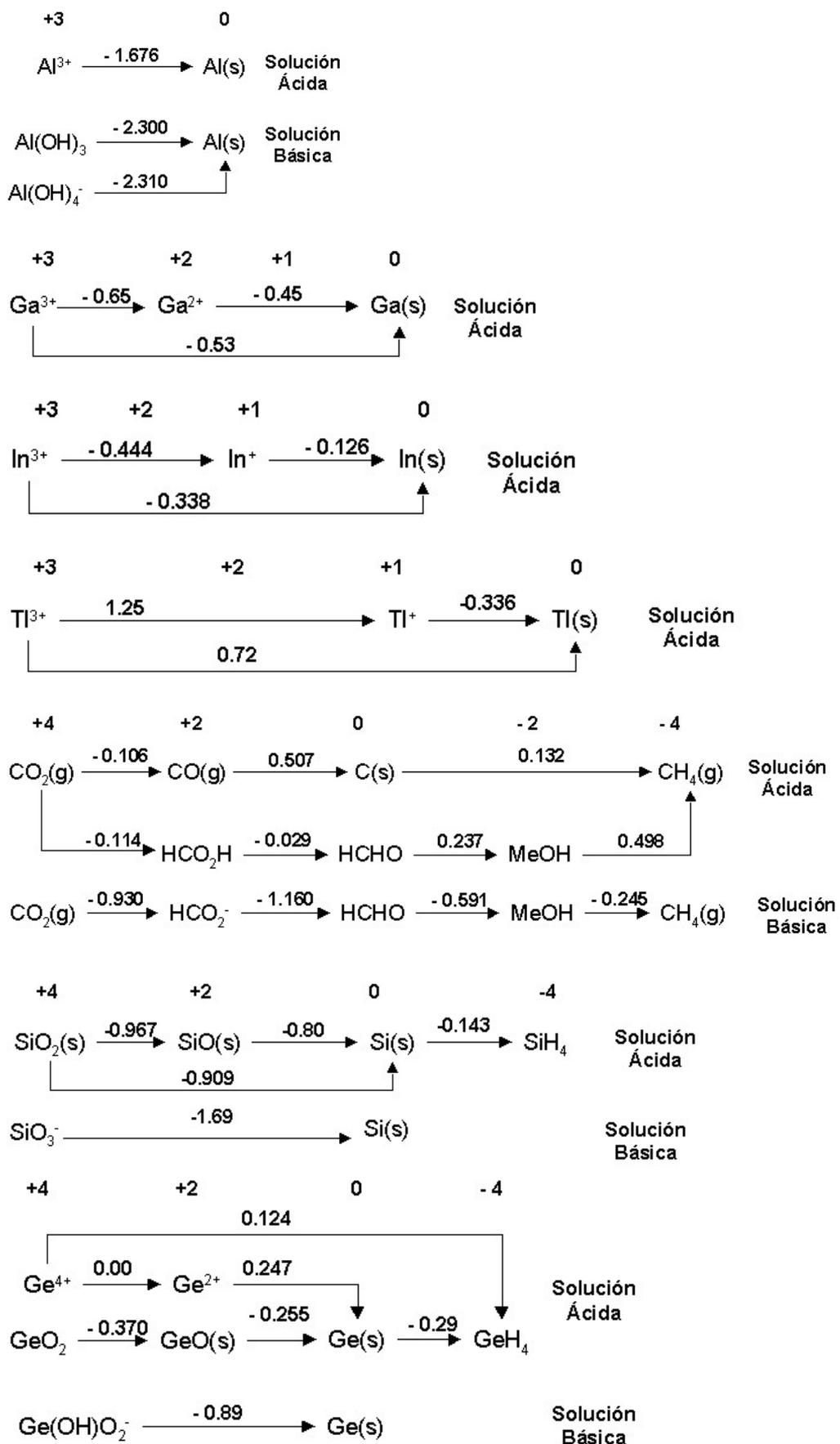


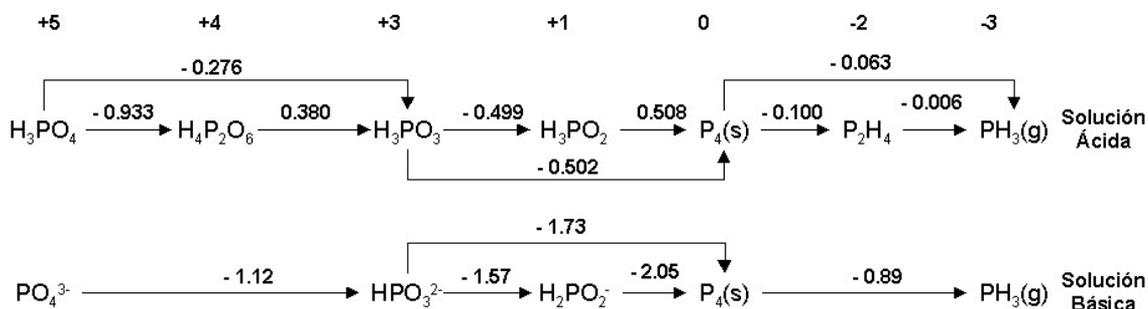
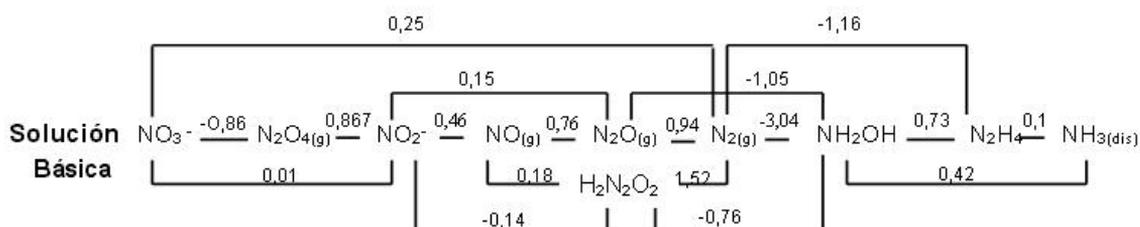
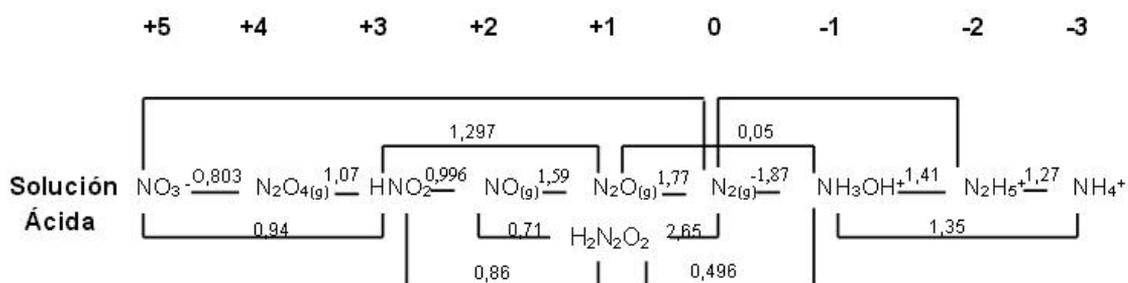
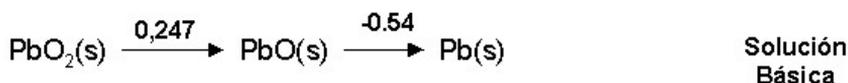
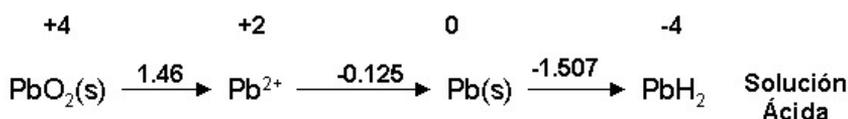
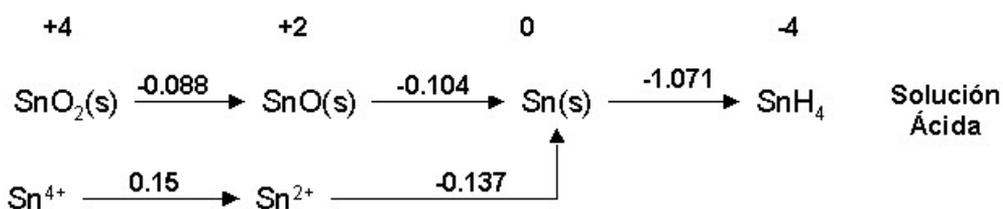


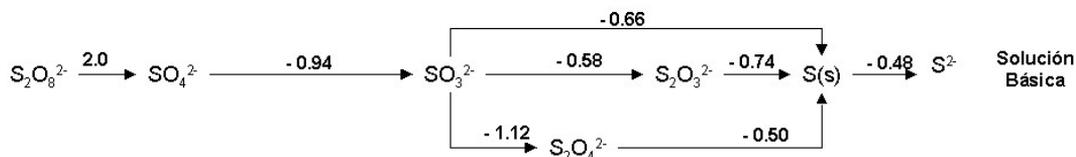
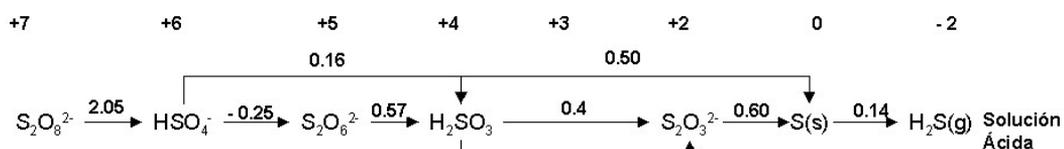
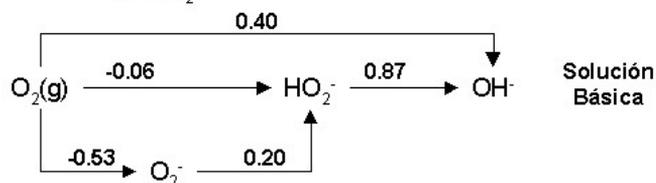
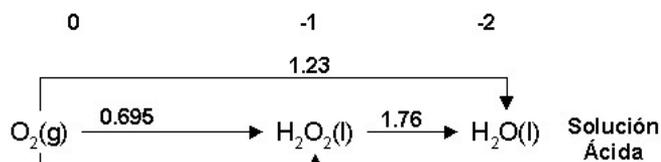
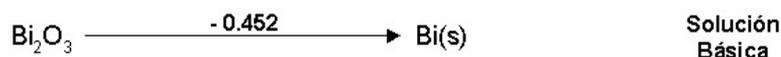
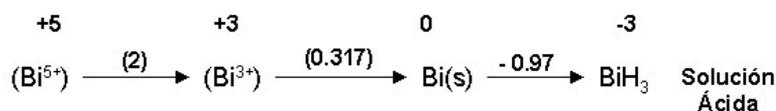
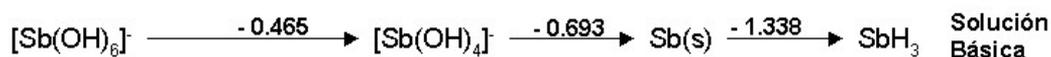
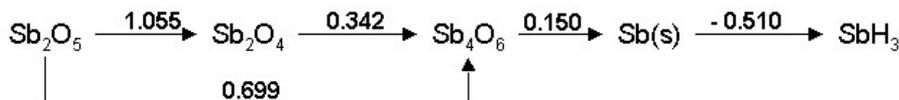
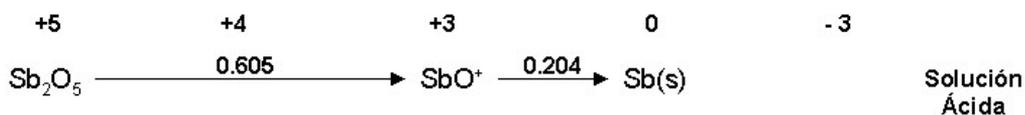
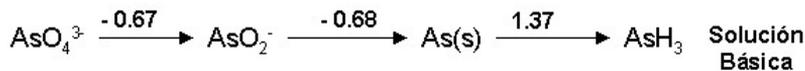
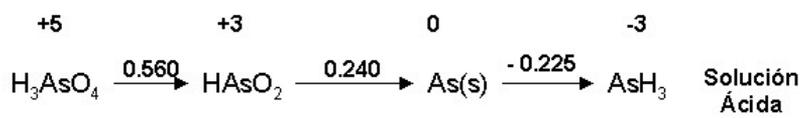


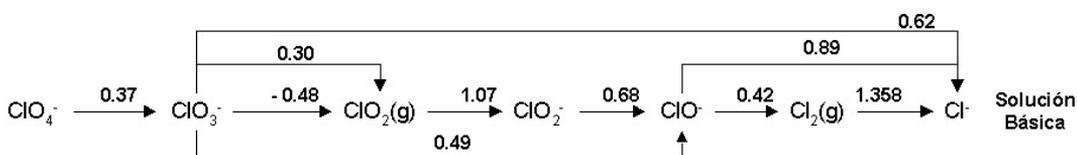
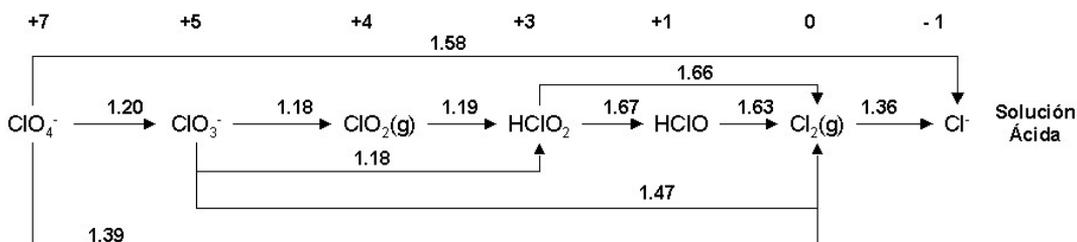
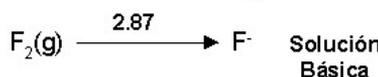
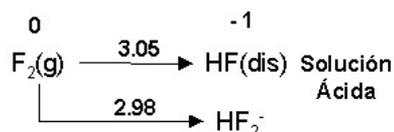
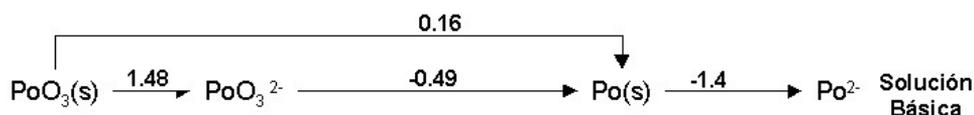
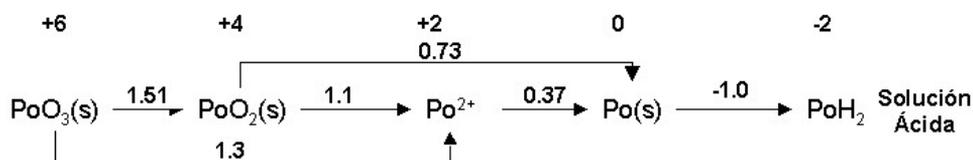
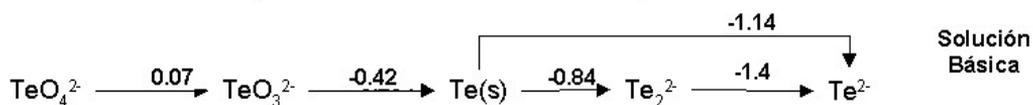
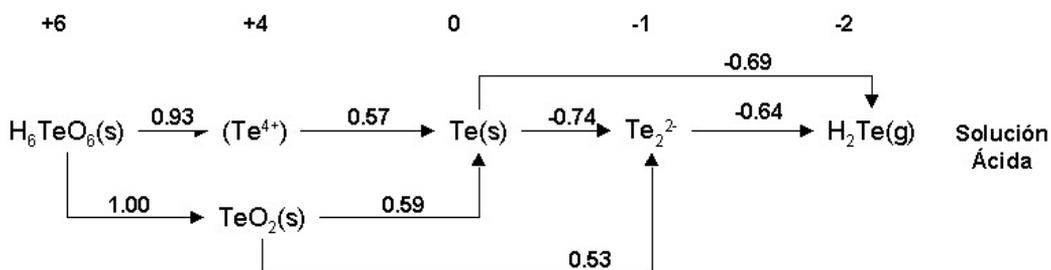
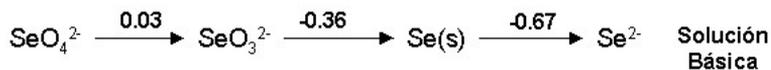
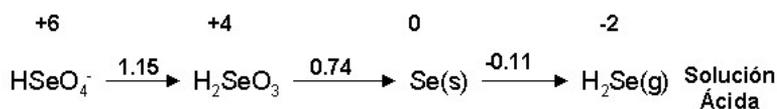


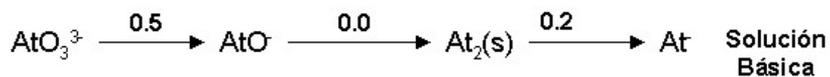
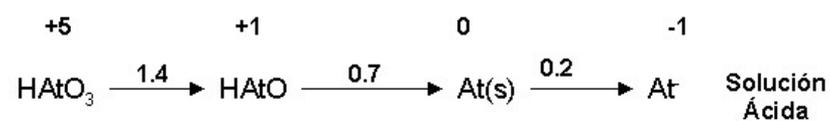
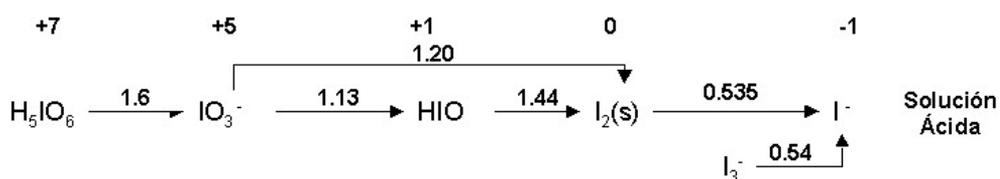
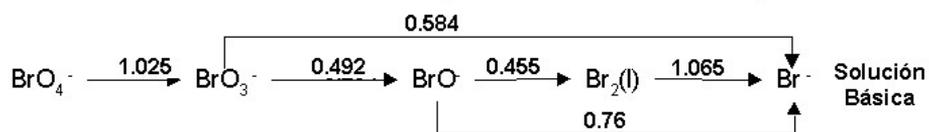
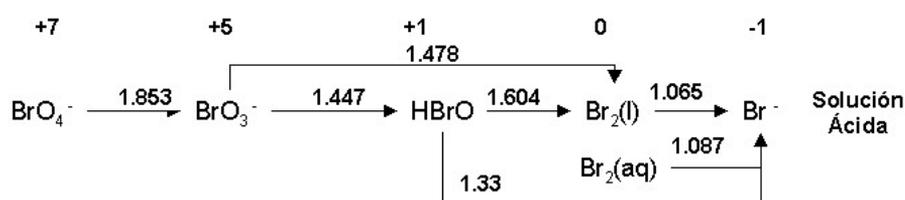












A10) PESOS ATOMICOS RELATIVOS

H	1.008	He	4.003
Li	6.94	Be	9.012
Na	22.99	Mg	24.30
K	39.09	Ca	40.08
Rb	85.47	Sr	87.62
Cs	132.9	Ba	137.3
Fr	(223)	Ra	226.0
		Ac	227.03
		Sc	44.96
		Y	88.91
		Ti	47.88
		Zr	91.22
		Hf	178.4
		Ta	180.9
		W	183.8
		Re	186.2
		Os	190.2
		Ir	192.2
		Pt	195.1
		Au	196.9
		Hg	200.6
		Tl	204.4
		Pb	207.2
		Bi	208.9
		Po	(209)
		At	(210)
		Rn	(222)
		Sn	118.7
		In	114.8
		Cd	112.4
		Ag	107.8
		Pd	106.4
		Rh	102.9
		Ru	101.0
		Co	58.93
		Ni	58.6
		Cu	63.54
		Zn	65.38
		Ga	69.72
		Ge	72.59
		As	74.9
		Se	78.96
		Br	79.9
		Kr	83.80
		Xe	131.29
		Te	127.6
		Sb	121.7
		Sn	118.7
		Bi	208.9
		Po	(209)
		At	(210)
		Rn	(222)
		Fr	(223)
		Ra	226.0
		Ac	227.03
		Sc	44.96
		Y	88.91
		Ti	47.88
		Zr	91.22
		Hf	178.4
		Ta	180.9
		W	183.8
		Re	186.2
		Os	190.2
		Ir	192.2
		Pt	195.1
		Au	196.9
		Hg	200.6
		Tl	204.4
		Pb	207.2
		Bi	208.9
		Po	(209)
		At	(210)
		Rn	(222)
		Fr	(223)
		Ra	226.0
		Ac	227.03

Ce	140.1	Pr	140.91	Nd	144.2	Pm	(145)	Sm	150.4	Eu	152.0	Gd	157.2	Tb	158.9	Dy	162.5	Ho	164.9	Er	167.3	Tm	168.9	Yb	173.0	Lu	174.9
----	-------	----	--------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------

Th	232.0	Pa	231.0	U	238.0	Np	237.0	Pu	(244)	Am	(243)	Cm	(247)	Bk	(247)	Cf	(251)	Es	(252)	Fm	(257)	Md	(258)	No	(259)	Lr	(260)
----	-------	----	-------	---	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------

A12) RADIOS ATOMICOS EXPRESADOS EN nm

H	0.037	He	0.032
Li	0.155	Be	0.112
Na	0.190	Mg	0.160
K	0.235	Ca	0.197
Rb	0.248	Sr	0.215
Cs	0.267	Ba	0.222
		K	0.235
		Sc	0.162
		Ti	0.147
		V	0.134
		Cr	0.130
		Mn	0.135
		Fe	0.126
		Co	0.125
		Ni	0.124
		Cu	0.128
		Zn	0.138
		Ga	0.141
		Ge	0.137
		As	0.139
		Se	0.140
		Br	0.114
		Kr	0.110
		Rb	0.248
		Sr	0.215
		Y	0.178
		Zr	0.160
		Nb	0.146
		Mo	0.139
		Tc	0.136
		Ru	0.134
		Rh	0.134
		Pd	0.137
		Ag	0.144
		Cd	0.154
		In	0.166
		Sn	0.162
		Sb	0.159
		Te	0.160
		I	0.133
		Xe	0.130
		Ba	0.222
		La	0.187
		Hf	0.167
		Ta	0.149
		W	0.141
		Re	0.137
		Os	0.135
		Ir	0.136
		Pt	0.139
		Au	0.146
		Hg	0.157
		Tl	0.171
		Pb	0.175
		Bi	0.170
		Po	0.176
		At	--
		Rn	0.145
		N	0.092
		O	0.073
		F	0.071
		Ne	0.069
		Al	0.143
		Si	0.132
		P	0.128
		S	0.127
		Cl	0.099
		Ar	0.097

17. BIBLIOGRAFIA

- ❖ Atkins, P. and Jones, L.: "Chemistry. Molecules, Matter, and Changes", 3ra. Edición. W.H. Freeman & Co. (1997)
- ❖ Baggio, Blesa, Fernandez; "Química inorgánica". Editorial Ateneo. (1976)
- ❖ Baran, E.J.; "Química Bioinorgánica". Editorial McGraw Hill. (1995)
- ❖ Bard, A.J.; Parsons, R. and Jordan, J.; "Standard Potentials in Aqueous Solutions", IUPAC. Editorial Marcel Dekker. (1985)
- ❖ Bard; Parson; Jordan. "Standard Potential in Aqueous Solución". IUPAC. (1979/83)
- ❖ Barnard, A. "Química Inorgánica". Ediciones Urmo. Bilbao. España. (1968)
- ❖ Basolo, F.; Johnson, R. "Química de los Compuestos de Coordinación". Editorial Reverté. Barcelona. España. (1967)
- ❖ Brady, J.E. and Humiston, G.E.; "General Chemistry. Principles and structure". J. Wiley. (1978)
- ❖ Brescia, F.; Arents, J.; Mislich, H. y Turk, A.; "Fundamentos de Química". Editorial Continental S.A. (1969)
- ❖ Brown, T.L.; LeMay, H.E. and Bursten, B.E.: "Chemistry. The Central Science". Prentice Hall (1991)
- ❖ Burdett, J.K.: "Chemical Bonding in Solids". Oxford University Press (1995)
- ❖ Cotton, F.; Wilkinson, G. "Química Inorgánica Avanzada". Editorial Limusa. México. (1993)
- ❖ Cotton, F.; Wilkinson, G. "Química Inorgánica Básica". Editorial Limusa. México. (1991)
- ❖ Douglas, B.; McDaniel, D. "Conceptos y Modelos de Química Inorgánica". Editorial Reverté. Barcelona. España. (1970)
- ❖ Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J. "Problemas de Química Inorgánica Resueltos". Editorial Paraninfo. Madrid. España. (1991)
- ❖ Douglas, B.; McDaniel, D.H. and Alexander, J.J.; "Concepts and models of Inorganic Chemistry". 2da edición. Editorial John Wiley & Sons. (1983)
- ❖ Freemantle, M.: "Chemistry in Acción", Editorial MacMillan Educación (1987)
- ❖ Gray, H. "Electrones y Enlaces Químicos". Editorial Reverté. Barcelona. España. (1970)
- ❖ Gray, H. y Haight, B.; "Principios básicos de Química". Editorial Reverté. (1979)
- ❖ Greenwood, N.N. and Earnshaw, A.; "Chemistry of the Elements". 2da edición. Editorial Butterworth-Heinemann. (1997)
- ❖ Gutierrez Ríos, E. "Química Inorgánica". 3ra. Edición. Editorial Reverté. Barcelona. España. (1991)
- ❖ Huheey, J. "Química Inorgánica. Principios de estructura y Reactividad". 2da. Edición. Harla S.A. México. (1993)
- ❖ Ichiro Ochiai, E.I.; "Química Bioinorgánica. Una Introducción". Editorial Reverté. (1985)

- ❖ Larsen, E. "Elementos de Transición". Editorial Reverté. Barcelona. España. (1972)
- ❖ Liptrop, G. "Química Inorgánica Moderna". Compañía Editorial Continental S.A. México. (1983)
- ❖ Mahan, B.H.; "Química, Curso Universitario". Fondo Educativo Sudamericano S.A. (1977)
- ❖ Masterton, W.I., Slowinski, E.J.; "Química general superior". Editorial Interamericana S.A. (1968)
- ❖ Orgel, L. "Introducción a la Química de los Metales de Transición. Teoría de Campo Ligando". Editorial Reverté. Barcelona. España. (1964)
- ❖ Porterfield, W.W.; "Inorganic Chemistry: A Unified Approach" 2nd. Edición. Academic Press, Inc. (1993)
- ❖ Rayner-Canham, G. "Química Inorgánica Descriptiva", 2da. edición. Pearson Educación. México. (2000)
- ❖ Rodgers, G. "Química Inorgánica. Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva". McGraw-Hill/ Interamericana de España S.A. Madrid. España. (1995)
- ❖ Shriver, D.F.; Atkins, P.W. and Langford, C.H. "Química Inorgánica". Editorial Reverté. Barcelona. España. (1998)
- ❖ Sienko, M.J. y Plane, R.A.; "Química teórica y descriptiva". Editorial Aguilar. (1970)
- ❖ Whitten, K.W.; Gailey, K.D. and Davis, R.E.: "General Chemistry with Qualitative Analysis". Saunders College Publishing. (1992)
- ❖ http://www.sagan_gean.org/hojares/hoja13.htm
- ❖ <http://www.redes.org.uy/estudiantes/diccionario/conceptos/lluvia.htm>

18. INDICE ALFABETICO

ácido nítrico, 137, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 163, 175, 195, 215, 283, 287, 293, 297, 298, 319, 325, 326, 328, 335, 343, 345, 346, 347, 354, 357
actínidos, 79, 236, 237
actinio, 236
actividad óptica, 267, 268, 269
agua dura, 100, 101, 102, 338, 340
alcalinotérreos, 277, 338, 339
álcalis, 19, 72, 118, 119, 134, 137, 162, 189, 192, 207, 214, 218, 285, 309, 326
alótropos, 131, 132, 133, 136, 161, 162, 172
alumbres, 120, 121, 289, 341
alúmina, 116, 117, 118, 119, 122, 303, 329
aluminio, 18, 97, 105, 107, 109, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 141, 160, 168, 293, 306, 307, 323, 330, 339, 341, 342
amoníaco, 64, 70, 72, 74, 77, 83, 84, 99, 112, 152, 153, 154, 160, 163, 175, 238, 244, 253, 264, 271, 288, 296, 299, 308, 310, 313, 336, 338, 339, 343, 347, 351
amonio, 19, 107, 152, 153, 154, 155, 159, 160, 240, 241, 266, 286, 335, 338, 343
anfóteros, 18, 19, 92, 135, 155, 176, 191
ángulo de enlace, 344
antimonio, 104, 147, 151, 163, 168, 297, 328, 343, 345
antiprisma cuadrado, 244
apatita, 162
arsénico, 151, 163, 168, 296, 297, 326, 328, 343, 345
arseniuros, 297, 330
arsina, 163
astato, 202, 218
Aufbau, 39
azufre, 17, 19, 91, 118, 131, 140, 159, 161, 171, 172, 175, 180, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 205, 207, 283, 287, 293, 296, 297, 309, 310, 326, 328, 330, 344, 345, 346, 348, 357
bario, 97, 105, 177, 178, 194, 215, 289, 327, 338, 339
barita, 97
básicos, 18, 19, 92, 135, 155, 176, 191
berilio, 62, 91, 141, 268, 277, 338, 339, 342
bismuto, 151, 168, 326, 343, 345
boratos, 113, 114, 115
bórico, 112, 113, 115, 341
boro, 18, 66, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 142, 283, 287, 293, 324, 340, 341
boruros, 110, 283
bromo, 199, 201, 202, 205, 206, 207, 208, 212, 213, 214, 216, 218, 220, 238, 241, 316, 348, 349, 350, 351
cadmio, 308, 309, 310, 311, 312, 352, 354, 357
calcio, 77, 80, 98, 100, 101, 102, 104, 105, 114, 115, 153, 176, 194, 209, 301, 303, 335, 338, 339, 340, 348
calcógenos, 171
calcopirita, 171, 297, 305
campo cristalino, 15, 20, 245, 247, 251, 253, 254, 255, 257, 258, 259, 261, 263, 278, 353, 355

carbonato de litio, 104
carbónico, 136, 145, 335
carbono, 13, 17, 18, 52, 65, 73, 75, 84, 91, 94, 99, 100, 104, 111, 127, 128, 129,
130, 131, 132, 134, 135, 136, 138, 139, 140, 141, 142, 145, 151, 158, 159, 172,
176, 179, 180, 207, 219, 267, 283, 285, 293, 296, 301, 302, 303, 305, 306, 324,
327, 335, 336, 337, 339, 341, 347, 348, 349
carburos, 91, 92, 127, 140, 141, 142, 293, 317, 319
celestita, 97
cesio, 104, 179, 340
cianuro de hidrógeno, 169, 218
ciclo de Born-Haber, 71, 94, 345, 357
cinc, 87, 109, 160, 236, 291, 308, 309, 310, 311, 312, 330, 343, 345, 352, 354,
358
CLOA, 45, 46, 336
cloro, 20, 77, 81, 82, 120, 139, 173, 180, 183, 196, 199, 201, 202, 205, 206, 207,
208, 212, 213, 214, 215, 218, 219, 220, 221, 238, 240, 283, 285, 288, 292, 304,
313, 315, 316, 319, 323, 328, 341, 344, 348, 349, 350
cloruro de sodio, 74, 78, 99, 285, 291, 294, 297, 338, 339, 348, 349, 354
cobaltita, 296
cobalto, 236, 239, 241, 244, 251, 269, 272, 296, 306, 307, 351, 354, 355
cobre, 75, 141, 147, 151, 154, 155, 168, 171, 203, 210, 236, 271, 272, 279, 281,
287, 297, 298, 299, 302, 303, 305, 306, 307, 308, 325, 326, 330, 343, 344, 346,
351, 354, 357
complejo, 14, 28, 29, 44, 112, 138, 221, 237, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245,
246, 247, 250, 251, 252, 254, 255, 257, 258, 259, 265, 269, 271, 272, 273, 274,
275, 276, 277, 278, 285, 288, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 330, 353, 354, 355,
358
complejo polinuclear, 239
complejos, 14, 20, 138, 154, 208, 218, 235, 237, 239, 241, 242, 243, 244, 245,
247, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 263, 264, 265, 266,
267, 268, 269, 270, 271, 272, 276, 277, 278, 287, 288, 289, 291, 292, 294, 295,
296, 297, 298, 308, 310, 311, 315, 317, 324, 326, 327, 330, 353, 354, 355
compuestos interhalogenados, 217
configuración electrónica, 39, 77, 151, 171, 227, 236, 255, 256, 281, 344, 353,
354
coordinación tetraédrica, 310, 311
corindón, 119, 288
criolita, 97, 116, 117, 349
cristobalita, 136
cromato, 93, 289, 290, 307, 357, 358
cromita, 287
cromo, 160, 236, 265, 266, 287, 288, 289, 290, 307, 321, 351, 358
cuarzo, 130, 136, 230, 371
deuterio, 70
diagramas de niveles de energía, 258, 260, 263
diamante, 115, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 145, 342
diborano, 111, 112
dicromato, 220, 288, 289, 290, 293, 345, 357
dióxido de nitrógeno, 156, 157, 158, 159, 160, 181

dioxigenilo, 212
dismutación, 163, 207, 298, 311
disulfuro de carbono, 140
dolomita, 97, 98
efecto quelato, 278
efecto Zeeman, 25
electrólisis, 70, 74, 76, 97, 98, 99, 116, 175, 178, 199, 205, 326, 337, 349, 350
electrón, 26, 27, 34, 35, 36, 43, 45, 46, 49, 55, 58, 69, 70, 77, 82, 90, 112, 152, 155, 156, 178, 202, 252, 255, 257, 287, 311, 330, 335, 336, 355, 358
electronegatividades, 21, 79, 84, 127, 128, 142, 202
elementos de transición, 79, 115, 235, 236, 237, 281, 283, 308, 319, 352
energía de apareamiento, 248, 250
energía de enlace, 49, 54, 71, 151, 172, 357
energía de ionización, 117, 338
energía de repulsión, 241, 244, 254
energías de estabilización, 253
energías de hidratación, 95
escandio, 236
esmalta, 296
espectroquímica, 253, 263
espectros de absorción, 40, 257, 261, 263
espinela, 121, 284, 287, 288
espodumeno, 97
estaño, 127, 128, 129, 131, 133, 134, 135, 137, 138, 139, 140, 147, 283, 287, 306, 326, 341, 342, 343, 344
estereoquímica, 15, 241, 311, 327, 330
estructuras electrónicas, 53, 237, 281
ferromagnetismo, 353
flúor, 19, 84, 117, 171, 196, 199, 201, 202, 203, 206, 207, 208, 212, 213, 217, 218, 219, 229, 317, 319, 323, 328, 343, 348, 349, 350
flúorapatita, 162
fluorita, 97, 199, 211, 218, 312
fluoruro de hidrógeno, 78, 84, 112, 199, 210, 211, 348, 350
fluoruros, 212, 217, 230, 256, 282, 301, 310, 317, 318, 323, 350
fosfatos, 167, 168, 301
fosfina, 162, 163, 164, 345
fósforo, 19, 151, 152, 157, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 207, 211, 285, 293, 296, 309, 326, 328, 343, 344, 345, 346, 347
fosforoso, 164, 166, 167
fosfuros, 327
fullerenos, 132, 133
función de onda, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 48, 336
galio, 109, 338, 342
gas de agua, 73, 138
germanatos, 137
germanio, 127, 128, 129, 131, 135, 137, 139, 140, 147, 283, 341, 342
germanos, 140
gipsita, 97
grafito, 112, 114, 128, 129, 130, 131, 132, 145, 203, 342

Grupo I, 14, 18, 69, 77, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 135, 154, 209, 277, 310, 338, 339, 340
Grupo II, 18, 77, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 209, 277, 338, 339, 340
Grupo III, 18
Grupo IV, 18, 135, 310
grupo puente, 239
Grupo V, 17, 19, 69, 77, 91, 201, 211, 310, 336, 347
Grupo VI, 17, 19, 69, 77, 91, 201, 211, 310, 336
Grupo VII, 17, 19, 69, 77, 91, 201, 310
hafnio, 236, 316
halógenos, 17, 19, 20, 69, 91, 163, 169, 199, 201, 202, 203, 206, 207, 208, 210, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 287, 293, 298, 299, 309, 310, 323, 330, 344, 348, 349, 350
helio, 43, 77, 227, 228, 344
hematita, 293
heteropoliácidos, 321
hibridización, 65
hidrógeno, 17, 19, 20, 34, 35, 36, 39, 41, 43, 45, 46, 49, 53, 55, 56, 59, 60, 63, 64, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 83, 84, 85, 87, 91, 92, 99, 107, 110, 111, 112, 113, 120, 131, 133, 135, 138, 140, 153, 154, 159, 160, 163, 167, 169, 171, 172, 174, 175, 176, 178, 187, 189, 190, 199, 203, 204, 208, 210, 211, 215, 217, 218, 219, 236, 272, 283, 288, 294, 299, 309, 319, 320, 321, 325, 326, 328, 330, 335, 337, 341, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 350, 357, 370
hidróxido de calcio, 153, 335, 340
hidróxido de sodio, 72, 77, 99, 118, 319, 326, 336, 338, 339, 340, 351, 357, 358
hidruro, 54, 62, 77, 78, 79, 96, 115, 357
hidruros, 73, 77, 78, 79, 91, 110, 111, 115, 135, 140, 217, 296
hierro, 67, 107, 115, 116, 117, 118, 138, 140, 158, 169, 190, 209, 236, 285, 290, 291, 293, 294, 295, 296, 297, 300, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 309, 317, 351, 352, 353, 357
hipofosforoso, 166
Hund, 39, 247, 251, 337
ilmenita, 283, 284, 304
indio, 109
ion hidrógeno, 46, 346
ion hidróxido, 341
iridio, 159, 200, 236, 326
isomería geométrica, 263, 265
isomería óptica, 263, 266, 269, 270
isopoliácidos, 321
isótopos, 17, 70, 130, 172, 228
Jahn-Teller, 20, 254, 255, 288, 299
kriptón, 229
lantánidos, 79, 236, 237, 315, 316, 352
lantano, 236, 237
ligandos, 20, 218, 237, 238, 239, 240, 241, 243, 244, 245, 246, 247, 253, 254, 255, 256, 257, 259, 261, 263, 264, 265, 266, 267, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 278, 295, 296, 299, 307, 311, 330, 355
litio, 17, 54, 78, 87, 88, 91, 104, 111, 179, 338, 339, 340, 357

longitud de enlace, 49, 128, 202, 255
lutecio, 236
luz polarizada, 266, 270
magnesio, 91, 96, 98, 100, 101, 102, 105, 110, 118, 121, 160, 297, 304, 307, 310, 338, 339, 340, 341, 347
magnesita, 97
malaquita, 297
manganato, 292, 293, 336
manganeso, 119, 140, 236, 282, 290, 291, 292, 293, 306, 307, 335, 336, 346, 351
manganita, 292
mercúrico, 166, 311, 312
mercurio, 75, 87, 99, 118, 140, 161, 167, 210, 214, 301, 308, 309, 310, 311, 312, 342, 346, 352, 354, 357
mercurioso, 167, 308, 311
metales alcalinos, 69, 79, 89, 100, 101, 142, 167, 194, 220, 287, 319, 321, 338, 339
mezcla racémica, 267
millerita, 297
moléculas diatómicas, 48, 54, 59, 151, 202
molibdatos, 320, 321
molibdeno, 236, 317, 319, 320, 321, 323, 324, 325
momento dipolar, 56, 57, 59, 65, 66, 79
monodentados, 238, 278, 296
monotropía, 131
monóxido de carbono, 137, 138, 176, 301, 302, 303, 348
nanotubos, 132
niobio, 236, 317, 318
níquel, 138, 236, 263, 281, 287, 293, 296, 297, 302, 305, 306, 307, 326, 346, 351, 356
nitrato de potasio, 104
nitratos, 80, 82, 92, 94, 152, 157, 158, 159, 160, 161, 175, 218, 310, 318, 326
nítrico, 72, 110, 118, 134, 137, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 163, 175, 181, 195, 215, 283, 285, 287, 289, 293, 297, 298, 317, 319, 325, 326, 328, 335, 343, 345, 346, 347, 354, 357
nitritos, 82, 152, 157, 158, 160
nitrógeno, 17, 19, 52, 54, 63, 64, 74, 84, 91, 112, 118, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 165, 172, 174, 180, 181, 182, 183, 207, 229, 270, 283, 285, 287, 316, 324, 328, 337, 343, 344, 346, 347
nitronio, 159
nitroso, 155, 156, 158, 176, 180, 181, 335
nitruros, 91, 296
nomenclatura, 14, 41, 216, 239
normalización, 28, 33
números de coordinación, 242, 244, 264
octaedro, 61, 320, 321
orbitales atómicos híbridos, 17, 59, 60, 61, 62, 64, 111, 336
orbitales d, 39, 40, 45, 56, 58, 60, 61, 90, 109, 132, 171, 188, 189, 235, 236, 245, 246, 247, 253, 254, 255, 258, 261, 281, 330, 354
orbitales deslocalizados, 90

orbitales moleculares, 17, 43, 45, 47, 51, 52, 54, 55, 56, 59, 60, 62, 111, 245, 336
oro, 159, 166, 207, 236, 297, 300, 308, 320, 326, 330, 343, 351, 354
ortofosfórico, 163, 165, 167
osmio, 236, 326, 327
óxido ión, 347
óxido nítrico, 155, 157, 159, 160, 175, 181
óxido nitroso, 176, 180, 181
óxidos, 75, 90, 91, 92, 93, 97, 98, 114, 115, 116, 118, 119, 134, 135, 136, 138,
152, 155, 157, 160, 164, 169, 174, 175, 176, 180, 181, 182, 183, 193, 208, 212,
282, 284, 285, 286, 287, 288, 290, 291, 293, 303, 304, 309, 310, 312, 317, 320,
325, 326, 327, 328, 342, 343, 346
óxidos anfóteros, 175
óxidos mixtos, 327
oxígeno, 17, 19, 20, 53, 59, 60, 63, 64, 65, 75, 79, 82, 84, 90, 92, 96, 107, 113,
116, 117, 118, 131, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 143, 152, 154, 155, 160, 162,
164, 169, 171, 172, 173, 174, 175, 177, 178, 179, 181, 189, 190, 191, 193, 204,
207, 208, 212, 213, 215, 220, 229, 230, 263, 270, 272, 273, 282, 283, 284, 285,
286, 287, 288, 289, 290, 291, 293, 294, 295, 296, 297, 299, 302, 303, 307, 309,
310, 311, 312, 316, 317, 319, 320, 321, 325, 327, 328, 330, 336, 338, 344, 347,
353, 357, 358
oxo, 18, 93, 96, 238, 284, 287, 315
ozono, 19, 82, 157, 169, 172, 173, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 219, 344, 357
paladio, 236, 315, 326, 327, 328
paramagnetismo, 353
Pauli, 39, 337
pentóxido de fósforo, 157, 163, 167, 168
pentóxido de vanadio, 285, 286
perclórico, 212, 215, 216, 289
permanganato, 140, 158, 177, 194, 206, 220, 292, 293, 336, 342, 345
perovskita, 284
peróxido de hidrógeno, 169, 174, 175, 176, 178, 215, 272, 326, 344
peróxidos, 92, 93, 174, 176, 178, 328
petchblenda, 171
pirita, 185, 305
pirolusita, 290
plata, 75, 141, 147, 151, 161, 166, 191, 209, 210, 218, 236, 279, 289, 308, 326,
330, 343, 345, 351, 354, 357, 358
platino, 21, 122, 159, 160, 199, 207, 229, 236, 240, 264, 265, 313, 315, 325, 326,
327, 328, 343
plomo, 75, 104, 127, 128, 129, 131, 133, 134, 135, 137, 138, 139, 140, 147, 151,
156, 158, 176, 178, 194, 272, 283, 289, 301, 307, 326, 328, 330, 341, 343, 352,
357
polidentados, 238, 278
politionatos, 195
polonio, 171
potasio, 73, 77, 80, 104, 105, 140, 154, 155, 177, 179, 199, 203, 206, 216, 218,
240, 288, 289, 292, 320, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342, 345, 347, 354, 357,
358
potencial de reducción, 118, 159, 290, 338, 354

potenciales de ionización, 69, 110, 227, 281
primera serie de transición, 20, 235, 236, 297, 300, 305, 315
principio de incertidumbre, 27, 336
protio, 70
pseudohalógenos, 217
puente de hidrógeno, 17, 79, 83, 84, 85, 154, 163, 176, 189, 211, 299, 337
racemización, 267
radio, 58, 90, 93, 96, 110, 117, 129, 141, 202, 229, 230, 277, 278, 284, 316, 352
radio atómico, 110, 129, 141, 202, 316, 352
radios iónico, 95, 283
radios iónicos, 95, 283
radón, 227, 229, 344
regla de Hund, 247, 251
reglas de selección, 261
renio, 236, 325, 326
rodio, 130, 159, 160, 236, 315, 326
rubidio, 104, 154, 179
rutenio, 236, 315, 326, 327
rutilo, 256, 257, 283, 284, 318, 327
segunda serie de transición, 236
selénico, 194
selenio, 171, 172, 189, 192, 310, 326, 328
selenioso, 192
siderita, 293
silanos, 140
silicatos, 18, 114, 115, 119, 130, 135, 142, 143, 144, 145, 211, 301, 303, 342
sílice, 114, 119, 122, 130, 136, 137, 142, 145, 146, 162, 211, 301, 303
silicio, 18, 98, 110, 112, 113, 115, 116, 127, 128, 129, 130, 131, 134, 135, 136,
140, 142, 145, 146, 200, 212, 283, 287, 293, 306, 324, 328, 341, 342, 349
siliconas, 140, 146
silvita, 97
soda Solvay, 99, 100
sodio, 72, 74, 77, 78, 80, 93, 97, 99, 100, 101, 104, 118, 161, 168, 178, 179, 187,
192, 215, 218, 266, 285, 291, 294, 297, 319, 320, 326, 330, 335, 336, 337, 338,
339, 340, 343, 344, 346, 348, 349, 351, 354, 357, 358
solvatación, 71, 278
spin, 35, 39, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 256, 257, 258, 261, 262, 278, 281, 288,
355
sulfato de bario, 178, 338
sulfúrico, 72, 77, 118, 122, 134, 138, 159, 175, 177, 178, 188, 192, 193, 194, 195,
205, 211, 212, 215, 218, 285, 286, 287, 289, 290, 297, 325, 335, 344, 348, 357
sulfuros, 19, 74, 91, 121, 151, 171, 185, 189, 190, 192, 297, 310, 317, 320, 326,
327, 330, 344, 346
sulfuroso, 191, 192, 195, 335, 336, 346
sulfurosos, 300
superóxidos, 91, 92, 93, 176, 178, 179
tabla periódica, 14, 17, 349
talio, 109, 341
tantalio, 236, 317, 318

tecnecio, 236, 325, 326
telúrico, 194
teluro, 171, 189, 192, 310, 326
tercera serie de transición, 21, 236, 315
tierras raras, 14
tiosulfatos, 191
tipos, 18, 19, 92, 135, 155, 176, 191
titanio, 67, 236, 281, 282, 283, 284, 285, 287, 301, 302, 304, 305, 306, 316, 352, 357
tridimita, 136
trióxido de dinitrógeno, 156
tritio, 70
tungsteno, 110, 236, 306, 317, 319, 320, 321, 323, 324, 325
vanadatos, 286, 287
vanadio, 236, 285, 286, 287, 306, 351
witerita, 97
xenón, 229, 230
yodo, 24, 87, 88, 173, 190, 191, 192, 199, 201, 202, 205, 206, 207, 208, 210, 212, 213, 214, 215, 216, 218, 220, 238, 277, 298, 316, 337, 345, 348, 349, 350
zeolitas, 103, 119, 120, 130, 145

APENDICE DE DATOS
(extraído de Introducción a la Química Inorgánica
de Bottani-Odetti 3^{ra} edición)

A1) Constantes de equilibrio en solución acuosa

Los datos de las tablas que se dan a continuación han sido tomados a T = 298.5 K y las unidades utilizadas son atmósferas para la presión; moles/litro para las concentraciones.

Ag	Reacción	Keq	Ag	Reacción	Keq
	$1/2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	$2.6 \cdot 10^{-8}$		$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$8.0 \cdot 10^{-12}$
	$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1.8 \cdot 10^{-10}$		$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
	$\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$5.0 \cdot 10^{-13}$		$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
	$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$8.7 \cdot 10^{-17}$		$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$4.2 \cdot 10^{-14}$
	$\text{AgBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{BrO}_3^-$	$5.4 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ag}(\text{SCN}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
	$\text{AgIO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$	$3.1 \cdot 10^{-8}$		$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6.0 \cdot 10^{-8}$
	$\text{AgCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-15}$		$\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-19}$
	$\text{AgNO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_2^-$	$1.2 \cdot 10^{-4}$		$\text{AgCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
	$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2.3 \cdot 10^{-18}$		$\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$3.9 \cdot 10^{-26}$
	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-50}$		$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 4\text{Ag}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$8.5 \cdot 10^{-45}$
	$\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$			
	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$			
	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$8.0 \cdot 10^{-12}$			

Al	Reacción	Keq	As	Reacción	Keq
	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.2 \cdot 10^{-32}$		$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	$6.0 \cdot 10^{-10}$
	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-19}$		$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{As}(\text{OH})_2^+$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
	$\text{Al}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$8.4 \cdot 10^{-10}$		$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Al}(\text{OH})_4^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$6.8 \cdot 10^{-33}$		$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{HASO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{AlF}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1.4 \cdot 10^{-20}$		$\text{HASO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$3.0 \cdot 10^{-12}$
	$\text{AlPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$5.8 \cdot 10^{-19}$			

Au	Reacción	Keq	B	Reacción	Keq
	$\text{Au}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-39}$		$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{AuCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^-$	$5.0 \cdot 10^{-27}$		$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{BO}_3^-$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.9 \cdot 10^{-3}$			
	$\text{Au}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$6.3 \cdot 10^{-42}$			

Ba	Reacción	Keq	Be	Reacción	Keq
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$		$\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$	1.010^{-21}
	$\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5.1 \cdot 10^{-9}$		$\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
	$\text{BaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$			
	$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	Bi	Reacción	Keq
	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$1.5 \cdot 10^{-9}$		$\text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOH}^{2+} + \text{H}^+$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$		$\text{BiOCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{Cl}^-$	$7.6 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Ba}(\text{HPO}_4)(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$	Br	Reacción	Keq
	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$6.0 \cdot 10^{-39}$		$\text{Br}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$7.2 \cdot 10^{-9}$
	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$		$\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}^+$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$		$\text{Br}_3^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Br}^-$	$6.7 \cdot 10^{-1}$

C	Reacción	Keq	Ca	Reacción	Keq
	$\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{dis})$	$4.0 \cdot 10^{-2}$		$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4.7 \cdot 10^{-9}$
	$\text{CO}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4.3 \cdot 10^{-7}$		$\text{CaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$7.1 \cdot 10^{-4}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4.7 \cdot 10^{-11}$		$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$4.9 \cdot 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1.8 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-10}$		$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$7.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$5.9 \cdot 10^{-2}$		$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6.4 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$2.0 \cdot 10^{-29}$
				$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
				$\text{CaHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Cd	Reacción	Keq	Cl	Reacción	Keq
	$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$	$4.5 \cdot 10^{-15}$		$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{dis})$	$6.0 \cdot 10^{-2}$
	$\text{CdCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$		$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$3.4 \cdot 10^{-8}$
	$\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-28}$		$\text{Cl}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Cd}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$2.3 \cdot 10^{-8}$		$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-2}$
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2.5 \cdot 10^{-7}$			
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.2 \cdot 10^{-18}$			
	$\text{CdC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$			
	$\text{CdCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-2}$			
	$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 2\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$4.2 \cdot 10^{-18}$			

Co	Reacción	Keq
	$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^{-16}$
	$\text{CoS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5.0 \cdot 10^{-22}$
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^{-43}$
	$\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} + \text{Na}^+ + 2\text{K}^+$	$2.0 \cdot 10^{-11}$
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$2.2 \cdot 10^{-34}$
	$\text{CoCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$

Cr	Reacción	Keq	Cu	Reacción	Keq
	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-30}$		$\text{CuCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$4.0 \cdot 10^{-1}$		$\text{CuBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Br}^-$	$5.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$1.6 \cdot 10^{-4}$		$\text{CuI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$	$1.1 \cdot 10^{-12}$

$\text{Cr(OH)}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Cu}_2\text{S(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-49}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CrCl}^{2+}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$\text{Cu(NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{CrCl}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CrCl}_2^+$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$\text{CuCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$	$3.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CrBr}^{2+}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$\text{CuI}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{I}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr(IO}_3)_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{IO}_3^-$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cu(CN)}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-16}$
$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$\text{Cu(SCN)} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{SCN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-14}$
$2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$3.39 \cdot 10^1$	$\text{Cu}_2\text{O (s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^-$	$4.0 \cdot 10^{-30}$
		$\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-19}$
		$\text{CuS(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	8.010^{-37}
		$\text{CuCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	1.010^{-10}
		$\text{CuCrO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$
		$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	4.010^{-14}

Fe	Reacción	Keq	F	Reacción	Keq
	$\text{Fe(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-15}$		$\text{HF(g)} \rightleftharpoons \text{HF(dis)}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
	$\text{FeS(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-19}$		$\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$	3.86
	$\text{FeCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$	H	Reacción	Keq
	$\text{Fe}_3\text{(PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{-36}$		$\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(dis)}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-24}$		$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.1 \cdot 10^{-14}$
	$\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+ + \text{Cl}^-$	10.			
	$\text{FeCl}_2^+ \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + \text{Cl}^-$	0.22	Hg	Reacción	Keq
	$\text{FeCl}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$	0.22		$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1.4 \cdot 10^{-18}$
	$\text{Fe(OH)}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-37}$		$\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Br}^-$	$6.2 \cdot 10^{-23}$
	$\text{Fe(OH)}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3\text{(dis)}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{Hg}_2\text{I}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^-$	$5.2 \cdot 10^{-29}$
	$\text{Fe(OH)}_3\text{(dis)} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-8}$		$\text{Hg}_2\text{(IO}_3)_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$1.3 \cdot 10^{-18}$
	$\text{Fe(OH)}_2^+ \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{Hg}_2\text{CO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3.5 \cdot 10^{-17}$
	$\text{Fe(OH)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$		$\text{Hg}_2\text{CrO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-20}$		$\text{Hg}_2\text{HPO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$
	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-31}$		$\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$
	$\text{FePO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$1.3 \cdot 10^{-22}$		$\text{Hg}_2\text{S(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-45}$
I	Reacción	Keq		$\text{Hg}_2\text{(CN)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{CN}^-$	5.10^{-40}
	$\text{HIO} \rightleftharpoons \text{IO}^- + \text{H}^+$	$2.3 \cdot 10^{-11}$		$(\text{Hg}_2)_3[\text{Co(CN)}_6]_2\text{(s)} \rightleftharpoons 3\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Co(CN)}_6^-$	$1.9 \cdot 10^{-37}$
	$\text{HIO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$		$\text{Hg}_2\text{(SCN)}_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{SCN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-20}$
	$\text{I}_2\text{(dis)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{HIO}$	$4.6 \cdot 10^{-13}$		$\text{HgO(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$	$2.8 \cdot 10^{-26}$
	$\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2\text{(s)} + \text{I}^-$	1.04		$\text{HgS(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-52}$
K	Reacción	Keq		$\text{HgCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
	$\text{K}_2\text{Cl}_6\text{Pt(s)} \rightleftharpoons \text{Cl}_6\text{Pt}^{2-} + 2\text{K}^+$	$3.0 \cdot 10^{-5}$		$\text{HgCl}^{3-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_2\text{(dis)} + \text{Cl}^-$	$1.4 \cdot 10^{-1}$
	$\text{KClO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{K}^+$	$8.9 \cdot 10^{-3}$		$\text{HgCl}_2\text{(dis)} \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
Li	Reacción	Keq		$\text{HgCl}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^-$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
	$\text{LiF(s)} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{F}^-$	$5.0 \cdot 10^{-3}$		$\text{HgBr}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^-$	$1.3 \cdot 10^{-19}$
	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$		$\text{HgBr}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2.0 \cdot 10^{-22}$
Na	Reacción	Keq		$\text{Hg(CN)}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-42}$
	$\text{NaHCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	$3.2 \cdot 10^{-1}$		$\text{Hg(SCN)}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{SCN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-20}$
				$\text{HgI}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5.3 \cdot 10^{-31}$

Mg	Reacción	Keq	Mn	Reacción	Keq
	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$8.9 \cdot 10^{-12}$		$\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7.0 \cdot 10^{-15}$
	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$		$\text{MnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$9.0 \cdot 10^{-11}$
	$\text{Mg(HPO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$		$\text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5.6 \cdot 10^{-16}$
	$\text{Mg(NH}_4)_3\text{PO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$			
	$\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$	$6.0 \cdot 10^{-9}$			

N	Reacción	Keq	Ni	Reacción	Keq
	$\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	$1.2 \cdot 10^{-5}$		$\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-16}$
	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{dis})$	50.0		$\text{NiCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{NH}_3(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-5}$		$\text{NiS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-21}$
	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}^{2-} + \text{H}^+$	$4.5 \cdot 10^{-4}$		$\text{Ni(NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightleftharpoons \text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{NH}_4^+$	$9.0 \cdot 10^{-6}$		$\text{Ni(NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1.8 \cdot 10^{-9}$
				$\text{Ni(CN)}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-22}$

O	Reacción	Keq	P	Reacción	Keq
	$\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{dis})$	$1.4 \cdot 10^{-3}$		$\text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^+$	$4.5 \cdot 10^{-4}$
	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-14}$		$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-} + \text{H}^+$	$<10^{-36}$		$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{H}^- + \text{H}^+$	$1.5 \cdot 10^{-12}$		$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{O}_2\text{H}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-} + \text{H}^+$	$<<10^{-12}$		$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6.2 \cdot 10^{-8}$
				$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-12}$

Pb	Reacción	Keq	Pd	Reacción	Keq
	$\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\text{PdCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$7.1 \cdot 10^{-12}$
	$\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$		$\text{PdCl}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}^{4+} + 2\text{Cl}^-$	$1.1 \cdot 10^{-24}$
	$\text{Pb(OH)}_3^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-14}$			
	$\text{Pb(OH)}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	Pt	Reacción	Keq
	$\text{PbS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$7.0 \cdot 10^{-29}$		$\text{PtBr}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1.5 \cdot 10^{-21}$
	$\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$		$\text{PtCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8.9 \cdot 10^{-16}$
	$\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-16}$		$\text{PtI}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{4+} + 6\text{I}^-$	$1.0 \cdot 10^{-19}$
	$\text{PbCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.5 \cdot 10^{-13}$		$\text{Pt(NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$5.9 \cdot 10^{-10}$
	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$3.0 \cdot 10^{-44}$			
	$\text{PbAc}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ac}^-$	$1.0 \cdot 10^{-2}$			
	$\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1.6 \cdot 10^{-5}$			
	$\text{PbBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Br}^-$	$4.6 \cdot 10^{-6}$			
	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	$7.0 \cdot 10^{-9}$			
	$\text{PbF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^-$	$3.7 \cdot 10^{-8}$			
	$\text{Pb(BrO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{BrO}_3^-$	$7.9 \cdot 10^{-6}$			
	$\text{Pb(IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$2.5 \cdot 10^{-13}$			
	$\text{Pb}_2\text{Fe(CN)}_6 \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	$9.5 \cdot 10^{-19}$			

S	Reacción	Keq	Se	Reacción	Keq
	$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-1}$		$\text{H}_2\text{Se}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{dis})$	$9.4 \cdot 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{S}(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	$9.1 \cdot 10^{-8}$		$\text{H}_2\text{Se}(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}^+$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$1.2 \cdot 10^{-12}$		$\text{HSe}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
	$\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{dis})$	1.84		$\text{H}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}^+$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
	$\text{SO}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1.7 \cdot 10^{-2}$		$\text{HSeO}_3^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-6}$		$\text{HSeO}_4^- \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$8.9 \cdot 10^{-3}$
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1.26 \cdot 10^{-2}$			
Sb	Reacción	Keq	Sn	Reacción	Keq
	$\text{HSb}(\text{OH})_6 \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OH})_6^- + \text{H}^+$	$4.0 \cdot 10^{-5}$		$\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
				$\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-21}$
Si	Reacción	Keq		$\text{Sn}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-10}$		$\text{Sn}(\text{OH})_3^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-26}$
	$\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-12}$		$\text{SnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-26}$
				$\text{SnI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{I}^-$	$8.3 \cdot 10^{-6}$
				$\text{SnF}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 6\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-18}$

Sr	Reacción	Keq	Tl	Reacción	Keq
	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$		$\text{TlBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{BrO}_3^-$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
	$\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{TlBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$	$3.6 \cdot 10^{-6}$
	$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$		$\text{Tl}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$9.8 \cdot 10^{-13}$
	$\text{SrF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$\text{Tl}(\text{SCN}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{SCN}^-$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
	$\text{SrHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$		$\text{Tl}(\text{IO}_3)(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{IO}_3^-$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$1.0 \cdot 10^{-31}$	V	Reacción	Keq
	$\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	$1.8 \cdot 10^{-6}$		$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$3.3 \cdot 10^{-7}$		$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{VO}_4(\text{aq}) + \text{H}^+$	$6.1 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$5.6 \cdot 10^{-8}$		$\text{H}_3\text{VO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{H}^+$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
				$\text{H}_2\text{VO}_4^- \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$9.1 \cdot 10^{-9}$
Te	Reacción	Keq		$\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-13}$
	$\text{H}_2\text{Te}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te}(\text{dis})$	$2.0 \cdot 10^{-1}$		$3\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{OH}^-$	$3.8 \cdot 10^{-11}$
	$\text{H}_2\text{Te}(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HTe}^- + \text{H}^+$	$2.3 \cdot 10^{-3}$		$2\text{VO}_2^{3+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{4+} + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \cdot 10^{-25}$
	$\text{HTe}^- \rightleftharpoons \text{Te}^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	Zn	Reacción	Keq
Tl	Reacción	Keq		$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
	$\text{TlCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	$1.82 \cdot 10^4$		$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{TlI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{I}^-$	$5.9 \cdot 10^{-8}$		$\text{Zn}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Tl}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + \text{S}^{2-}$	$6.7 \cdot 10^{-22}$		$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{dis}) + 2\text{OH}^-$	$4.8 \cdot 10^{-8}$

$\text{ZnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.7 \cdot 10^{-27}$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-36}$	$\text{ZnCl}_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{ZnCl}^+ + \text{Cl}^-$	3.16
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$\text{ZnCl}_3^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}(\text{dis}) + \text{Cl}^-$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$\text{ZnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$8.7 \cdot 10^{-23}$	$\text{ZnCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$1.0 \cdot 10^1$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3.4 \cdot 10^{-10}$	$\text{ZnCl}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^-$	3.16
$\text{Zn}(\text{CN})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{CN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-16}$	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$2.1 \cdot 10^{-16}$

A2) Potenciales de ionización de los elementos al estado gaseoso.

Las energías están expresadas en eV y los elementos ordenados por número atómico. Los números que aparecen como superíndices corresponden a la última cifra significativa del dato correspondiente y son aproximados. Todos los valores que aparecen entre paréntesis son dudosos. Para convertir las energías: 1 eV = 96.43 kJ/mol.

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4
H	13.59	-	-	-	Ar	15.76	27.5	40.7	61.0
He	24.56	54.1	-	-	K	4.34	31.7	45.5	60.6
Li	5.40	75.4	121.8	-	Ca	6.11	11.9	51.0	67.0
Be	9.32	18.2	153.9	216.6	Sc	6.7	12.8	24.8	73.6
B	8.28	25.1	37.9	259.3	Ti	6.84	13.6	27.6	43.3
C	11.27	24.8	47.9	64.5	V	6.71	14.1	26.5	(48)
N	14.55	29.6	47.4	77.4	Cr	6.74	16.7	(32)	(51)
O	13.62	35.2	54.9	77.4	Mn	7.43	15.64	(34)	(53)
F	17.43	34.9	62.7	87.3	Fe	7.83	16.5	30	(56)
Ne	21.56	40.9	63.9	96.4	Co	7.84	17.4	(34)	(53)
Na	5.14	47.3	71.7	98.9	Ni	7.63	18.2	(36)	(56)
Mg	7.64	15.0	80.2	109.3	Cu	7.72	20.2	(38)	(59)
Al	5.97	18.8	28.5	120.0	Zn	9.39	18.0	40.0	(62)
Si	8.15	16.4	33.5	45.2	Ga	5.97	20.5	30.8	63.9
P	10.9	19.7	30.2	51.4	Ge	8.13	16.0	34.2	45.7
S	10.36	23.4	35.1	47.1	As	10.5	20.0	28.3	50.1
Cl	12.90	23.7	39.9	53.5	Se	9.73	(21)	34.0	42.9

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4
Br	11.76	19.2	35.6	50.2	En	5.64	11.2	-	-
Kr	14.0	24.5	36.8	(52)	Gd	6.7	-	-	-
Rb	4.17	27.3	39.7	(53)	Tb	6.7	-	-	-
Sr	5.69	11.0	(43)	57.0	Dy	6.8 ⁶	-	-	-
Y	6.5	12.3	20.4	(62)	Yb	6.22	12	-	-
Zr	6.95	14.0	24.1	34.0	Cp	-	-	(19)	-
Nb	-	(13)	(25)	(38)	Hf	-	14.8	(21)	(31)
Mo	7.06	-	(27)	46.0	Ta	-	-	(22)	(33)
-	-	-	(29)	(43)	W	7.94	-	(24)	(35)
Ru	7.5 ³	(16)	(29)	(47)	Re	8	(13)	(26)	(38)
Rh	7.7	(18)	(31)	(46)	Os	8.7	(15)	(25)	(40)
Pd	8.1	19.8	(33)	(49)	Ir	9.2	(16)	(27)	(39)
Ag	7.58	21.4	35.9	(52)	Pt	8.9	18.5	(29)	(41)
Cd	8.99	16.9	38.1	(55)	Au	9.23	20.0 ⁷	(30)	(44)
In	5.79	18.9	27.9	57.9	Hg	10.44	18.8	34 ⁷	(46)
Sn	7.30	14.6	30.7	39.4	Tl	6.12	20.3	29.8	50 ⁷
Sb	8.64	(17)	24.9	44.2	Pb	7.42	15.0	31.9	42.1
Te	8.96	(19)	30.6	37.8	Bi	(8.8)	(17)	26.6	(45)
I	10.44	19.0	(31)	(42)	Po	(8.2)	(19)	(26)	(38)
Xe	12.13	21.2	32.1	(45)	-	(9.6)	(18)	(30)	(41)
Cs	3.89	23.4	(34)	(46)	Rn	10.75	(20)	(30)	(44)
Ba	5.21	10.0	(37)	(49)	-	-	(22)	(32)	(43)
La	5.6	11.4	19.1	(52)	Ra	5.27	10.1	(34)	(46)
Ce	6.54 ⁴	-	-	36.5 ⁵	Ac	-	-	-	(49)
Pr	5.8 ⁶	-	-	-	Th	-	-	-	29.4
Nd	6.3 ⁶	-	-	-	Pa	-	-	-	-
Sm	5.6	11.4	-	-	U	4	-	-	-

A3) Afinidad electrónica de algunos elementos al estado gaseoso en kJ/mol

Nº Atómico	Elemento	Ión	Afinidad (Af)
1	H	H ⁻	-72.8
8	O	O ²⁻	744.7
9	F	F ⁻	-332.6
16	S	S ²⁻	330.5
17	Cl	Cl ⁻	-348.7
34	Se	Se ²⁻	405.8
35	Br	Br ⁻	-324.5
53	I	I ⁻	-295.3

Fuente: E. C. M. Chem. and W. E. Wentworth; J. Chem. Educ.; 52, 486 (1975)

A4) Energías de hidratación de iones gaseosos en kJ/mol

Elemento	E _h	Elemento	E _h	Elemento	E _h
H ⁺	-1090	Sc ³⁺	-3888	Hg ²⁺	-1825
Li ⁺	-511	Y ³⁺	-3596	Al ³⁺	-4616
Na ⁺	-411	La ³⁺	-3263	Ga ³⁺	-4628
K ⁺	-349	Cr ²⁺	-1841	In ³⁺	-4071
Rb ⁺	-316	Cr ³⁺	-4380	Tl ⁺	-343
Cs ⁺	-284	Mn ²⁺	-1831	Tl ³⁺	-4142
Be ²⁺	-2472	Cu ⁺	-569	Pb ²⁺	-1497
Mg ²⁺	-1906	Cu ²⁺	-2087	S ²⁻	-1270
Ca ²⁺	-1593	Ag ⁺	-479	F ⁻	-450
Sr ²⁺	-1447	Zn ²⁺	-2028	Cl ⁻	-317
Ba ²⁺	-1318	Cd ²⁺	-1801	Br ⁻	-303
				I ⁻	-257

Fuente: D. R. Rosseinsky. Chem. Rev.; 65; 467 (1965)

A5) Calores de sublimación en kJ/mol

Elemento	ΔH_s°						
Li	161.5	Cu	337.6	Ti	469.9	Si	455.6
Na	108.1	Ag	284.1	V	514.2	Ge	374.5
K	89.6	Au	368.0	Nb	721.3	Sn	302.1
Rb	85.8	Pt	565.7	Ta	782.0	Pb	195.1
Cs	78.2	Zn	130.7	Cr	397.0	P blanco	332.2
Be	324.3	Cd	111.8	Mo	658.1	As	302.5
Mg	146.4	Hg	61.4	W	849.8	Sb	264.4
Ca	178.2	B	571.1	Fe	415.5	Bi	209.6
Sr	163.6	Al	392.3	Co	428.4	S	277.0
Ba	177.8	Ga	273.6	Ni	430.1	Se	227.2
Sc	377.8	Tl	182.2	I	106.7		
Mn	283.3	Y	424.7	C	716.7		

A6) Energías de enlace en kJ/mol

Enlace	E_E	Enlace	E_E	Enlace	E_E
H-H	-435.1	C=O (ald)	-734.4	Na-Na	-72.4
H-B	-389.5	C=O (cet)	-748.9	Si-Si	-209.2
H-C (CH ₄)	-415.5	C-S	-280.3	Si-Br	-305.4
H-Si	-318	C-F	-460.2	Si-Cl	-358.6
H-N	-390.8	C-Cl	-334.7	P-P	-213.4
H-P	-322.2	C-Br	-284.5	P-Cl	-326.4
H-As	-245.2	C-I	-217.6	P-Br	-267.8
H-Sb	-254.8	N-N	-188.3	S-S	-280.3
H-O	-462.3	N=N	-376.6	S-Cl	-249.8
H-S	-338.9	N=N	-941.4	Cl-Cl	-242.3
H-Se	-276.1	N-O	-209.2	Cl-As	-305.4
H-Te	-238.5	N=O	-606.7	Cl-Br	-217.6
H-F	-564.8	N-F	-234.3	Br-Br	-192.5
H-Cl	-431.4	N-Cl	-192.5	I-I	-151
H-Br	-365.7	O-O	-146.4	F-F	-157.3
H-I	-298.7	O-O (param.)	-498.3	F-Si	-539.7
Li-Li	-104.6	O-Si	-443.5	F-S	-297.1
C-C (dia)	-355.6	O-As	-309.6	F-Cl	-255.2
C-C	-221.8	O-Sb	-309.6	F-Br	-255.2
C=C	-612.5	O-F	-188.3	C=N	-606.7
C=C	-336	O-Cl	-202.9	C=N	-891.2
C-Si	-313.8	C-N	-284.5	C-O	-355.6

A7) Energías reticulares en kJ/mol

Metales alcalinos:

iónes (g)	H ⁻	CN ⁻	O ²⁻	O ₂ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻
Li+	-920	-	-2895	-	-979	-1029	-849	-849	-762	-
Na+	-808	-715	-	-	-845	-910	-773	-741	-700	-2213
K+	-690	-653	-	-703	-770	-831	-695	-669	-637	-
Rb+	-678	-628	-	-678	-736	-775	-678	-656	-626	-
Cs+	-653	-595	-	-653	-703	-741	-656	-639	-611	-
NH ₄ ⁺	-	-619	-	-	-	-799	-674	-644	-607	-

Metales Alcalinotérreos:

iónes (g)	O ²⁻	F ⁻	S ²⁻	Cl ⁻	Se ²⁻
Be ²⁺	-4406	-	-	-	-
Mg ²⁺	-3820	-2920	-3305	-	-
Ca ²⁺	-3443	-2632	-3042	-2223	-2924
Sr ²⁺	-3268	-2498	-2908	-2155	-2971
Ba ²⁺	-3100	-2360	-2766	-	-2644

Metales de Transición:

iónes (g)	F ⁻	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cr ³⁺	-	-19531	-	-	-	-	-
Mn ²⁺	-2732	-3862	-3360	-3280	-	-	-
Fe ²⁺	-2066	-3933	-	-	-	-	-
Co ²⁺	-	-3953	-	-	-	-	-
Ni ²⁺	-2979	-4017	-	-	-	-	-
Cu ⁺	-	-3272	-2874	-2883	-	-	-
Cu ²⁺	-	-	-	-2912	-	-	-
Ag ⁺	-952	-2983	-	-	-895	-882	-871
Zn ²⁺	-	-4037	-3569	-3531	-	-	-
Cd ²⁺	-2812	-3807	-3381	-3347	-	-	-
Hg ²⁺	-	-	-3556	-3548	-	-	-
Cu ⁺	-	-	-	-	-981	-964	-952

Metales “p”:

iónes (g)	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Al ³⁺	-15100	-	-	-	-	-
Sn ⁴⁺	-11632	-	-	-	-	-
Pb ²⁺	-	-3084	-3079	-	-	-
Pb ⁴⁺	-11619	-	-	-	-	-
Tl ⁺	-	-	-	-711	-699	-678

A8) Calores de formación en kJ/mol a 298.2 K

Ordenados según grupos periódicos considerando el elemento menos electronegativo del compuesto y excluyendo al hidrógeno.

Comp.	ΔH°	Comp.	ΔH°	Comp.	ΔH°	Comp.	ΔH°
LiH(s)	-90.65	K ₂ SO ₄ (s)	-1433.7	Mg(OH) ₂ (s)	-924	CrCl ₃ (s)	-556
Li ₂ C ₂ (s)	-59.4	RbO ₂ (s)	-285	Mg(NO ₃) ₂	-790.2	MnO ₂ (s)	-520
Li ₃ N(s)	-198.7	RbF(s)	-549.3	MgSO ₄ (s)	-1261	MnF ₂ (s)	-793
Li ₂ O(s)	-598.73	Rb ₂ S(s)	-348	CaH ₂ (s)	-186.2	MnCl ₂ (s)	-481
LiF(s)	-612.96	RbCl(s)	-430.6	CaC ₂ (s)	-59.8	FeO(s)	-272
Li ₂ S(s)	-445.6	RbBr(s)	-389.2	CaO(s)	-635.1	Fe ₂ O ₃ (s)	-825
LiCl(s)	-408.27	RbI(s)	-328	CaCO ₃ (s)	-1207	Fe(CO) ₅ (l)	-774
LiBr(s)	-350.91	Rb(OH)(s)	-413.8	Ca(OH) ₂ (s)	-986	FeS(s)	-100
LiI(s)	-271.08	Rb ₂ CO ₃ (s)	-1128	Ca(NO ₃) ₂	-938.4	CoO(s)	-211
Li ₂ CO ₃ (s)	-1215.6	RbNO ₃ (s)	-489.7	CaSO ₄ (s)	-1434	Co(OH) ₂	-453
LiNO ₃ (s)	-482.33	Rb ₂ SO ₄ (s)	-1424.7	SrH ₂ (s)	-180.3	NiO(s)	-244
LiOH	-487.85	CsO ₂ (s)	-290	SrC ₂ (s)	-75	Ni(OH) ₂ (s)	-538
Li ₂ SO ₃ (s)	-1169.0	CsF(s)	-554.7	SrO(s)	-592	Cu ₂ O(s)	-171
Li ₂ SO ₄ (s)	-1434.4	Cs ₂ S(s)	-339	SrF ₂ (s)	-1216.3	CuO(s)	-162
NaH(s)	-56.44	CsCl(s)	-433	SrS(s)	-472.4	CuCl(s)	-137
Na ₂ C ₂ (s)	17.2	CsBr(s)	-395	SrCl ₂ (s)	-828.8	CuCl ₂ (s)	-218
Na ₂ O(s)	-415.89	CsI(s)	-337	SrBr ₂ (s)	-717.6	Cu ₂ S(s)	-81
Na ₂ O ₂ (s)	-513.21	Cs ₂ CO ₃ (s)	-1119	SrI ₂ (s)	-558.1	CuS(s)	-53
NaF(s)	-573.63	CsOH(s)	-407	SrCO ₃ (s)	-1220	CuSO ₄ (s)	-772
Na ₂ S(s)	-372.4	CsNO ₃ (s)	-494.2	Sr(OH) ₂ (s)	-959	AgF(s)	-204.7
NaCl(s)	-411.12	Cs ₂ SO ₄ (s)	-1420	Sr(NO ₃) ₂	-978	Ag ₂ O(s)	-31
NaBr(s)	-361.41	BeH ₂ (s)	-19.25	SrSO ₄ (s)	-1453	AgNO ₃ (s)	-124
NaI(s)	-287.9	Be ₂ C(s)	-117.1	BaH ₂ (s)	-178.7	AgCl(s)	-127
NaCN(s)	-90.71	BeO(s)	-609.6	BaO(s)	-553.5	AgBr(s)	-100
Na ₂ CO ₃	-1130.9	BeF ₂ (s)	-1026.7	BaO ₂ (s)	-634.3	AgI(s)	-62
NaNO ₂ (s)	-359.4	BeS(s)	-234.3	BaF ₂ (s)	-1207.1	ZnO(s)	-348
NaNO ₃ (s)	-424.8	BeCl ₂ (s)	-490.3	BaS(s)	-460	Zn(OH) ₂ (s)	-642
Na ₂ SO ₃ (s)	-1190.4	BeBr ₂ (s)	-353.5	BaCl ₂ (s)	-858.6	ZnS(s)	-185
Na ₂ SO ₄ (s)	-1381.1	BeI ₂ (s)	-192.4	BaBr ₂ (s)	-757.3	CdO(s)	-258
KH(s)	-57.7	BeCO ₃ (s)	-1025.1	BaI ₂ (s)	-602.1	Cd(OH) ₂ (s)	-561
KO ₂ (s)	-283	Be(OH) ₂ (s)	-902.8	BaCO ₃ (s)	-1216.3	CdS(s)	-162
KF(s)	-567.4	BeSO ₄ (s)	-1205.2	Ba(OH) ₂	-944.7	HgO(s)	-91
K ₂ S(s)	-418	MgH ₂ (s)	-76	Ba(NO ₃) ₂	-992	Hg ₂ Cl ₂ (s)	-265
KCl(s)	-436.7	MgO(s)	-601	BaSO ₄ (s)	-1473.2	HgS(s) ^{negro}	-50
KBr(s)	-393.8	MgF ₂ (s)	-1124	TiO ₂ (s)	-912	B ₂ O ₃ (s)	-1273
KI(s)	-327.6	MgS(s)	-345	TiF ₄ (s)	-1548	BF ₃ (g)	-1137
KCN(s)	-113.5	MgCl ₂ (s)	-641	TiCl ₄ (l)	-750.2	BCl ₃ (l)	-427
K ₂ CO ₃ (s)	-1150.2	MgBr ₂ (s)	-518	Cr ₂ O ₃ (s)	-1139	BBr ₃ (l)	-239
KNO ₃ (s)	-492.7	MgI ₂ (s)	-364	CrO ₃ (s)	-589	Al ₂ O ₃ (s)	-1632
OHK(s)	-425.9	MgCO ₃ (s)	-1111	CrF ₃ (s)	-1159	TiF(s)	-325
						TiCl(s)	-204

Compuesto	ΔH°	Compuesto	ΔH°	Compuesto	ΔH°
TlBr(s)	-173	SbH ₃ (g)	145	N ₂ O ₃ (g)	83.7
TlI(s)	-124	Sb ₄ O ₆ (s)	-1403	NO ₂ (g)	33.2
CF ₄ (g)	-6	Sb ₂ O ₅ (s)	-972	N ₂ O ₄ (g)	9.16
CH ₄ (g)	-74.85	BiH ₃ (g)	277.8	N ₂ O ₅ (s)	-43.1
C ₂ H ₂ (g)	226.7	Bi ₂ O ₃ (s)	-573.9	HNO ₃ (l)	-174
HCN(l)	105	BiOCl(s)	-369.3	PH ₃ (g)	5.4
CO(g)	-110.5	O ₃ (g)	142.7	P ₄ O ₁₀ (s)	-308.9
CO ₂ (g)	-393.5	H ₂ O(l)	-285.83	H ₃ PO ₄ (s)	-1277.8
CCl ₄ (l)	-139.5	H ₂ O(g)	-238.91	PCl ₃ (l)	-319.3
CS ₂ (l)	89.7	H ₂ O ₂ (l)	-187.8	PCl ₅ (s)	-443.1
SiH ₄ (g)	55.2	D ₂ O(l)	-294.6	AsH ₃ (g)	66.4
SiO ₂ (s) _{cuarzo}	-859.4	H ₂ S(g)	-20.6	As ₄ O ₆ (s)	-1312
SiF ₄ (g)	-1615	SO ₂ (g)	-225.3	As ₂ O ₅ (s)	-924
SiCl ₄ (l)	-604	SO ₃ (g)	-395.7	HF(g)	-271.1
SiBr ₄ (l)	-398	SF ₄ (g)	-774.9	HCl(g)	-92.3
SiI ₄ (l)	-132	SF ₆ (g)	-1209	HBr(g)	-36.4
GeO ₂ (s)	-537	SCl ₂ (l)	-50.2	HI(g)	25.94
SnO ₂ (s)	-581	S ₂ Cl ₂ (l)	-59.4	H ₂ Se(g)	29.7
SnCl ₂ (s)	-350	PbO(s)	-216	SeO ₂ (s)	-225.3
SnCl ₄ (s)	-545	PbO ₂ (s)	-276.6	H ₂ Te(g)	99.6
NH ₃ (g)	-46.1	PbCl ₂ (s)	-359	TeO ₂ (s)	-322.6
N ₂ O(g)	82	NO(g)	90.25		

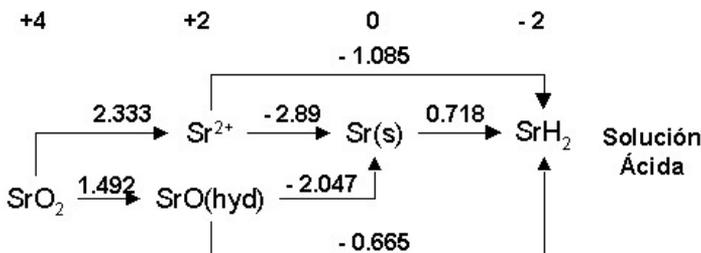
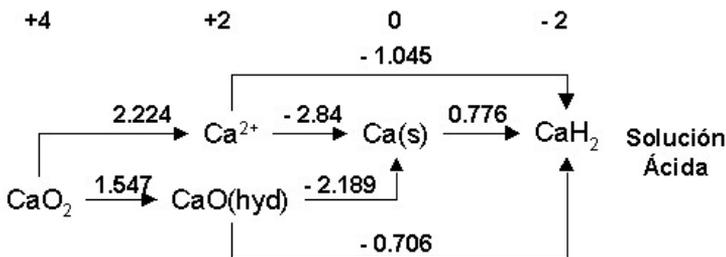
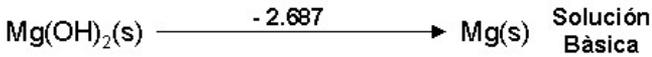
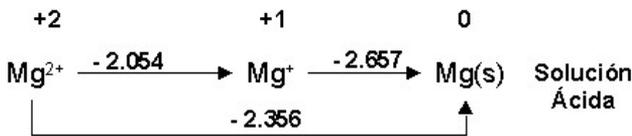
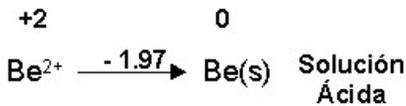
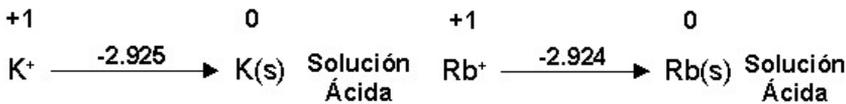
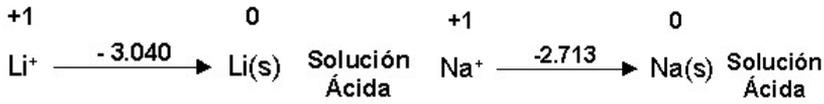
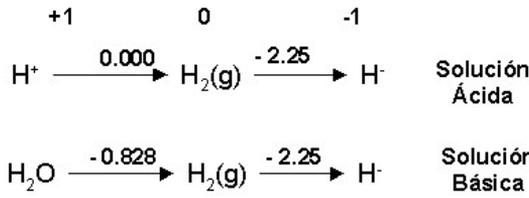
A9) Diagramas de Latimer

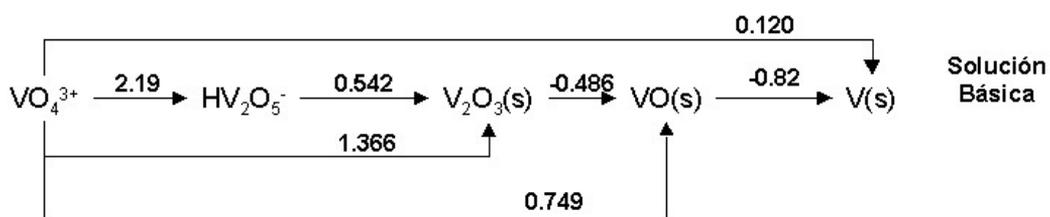
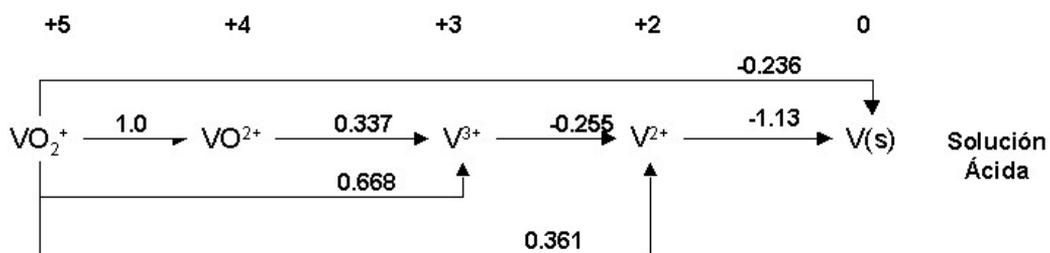
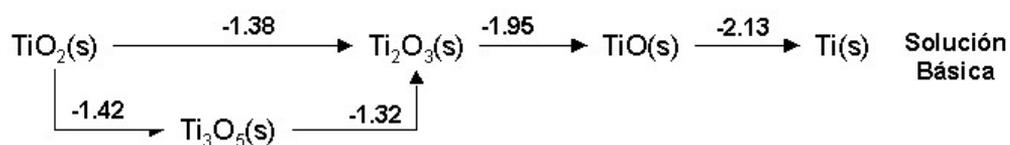
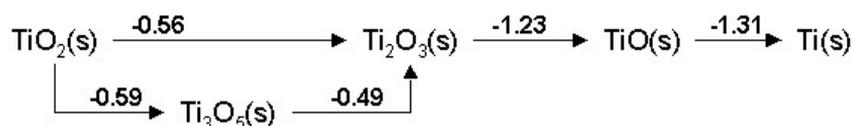
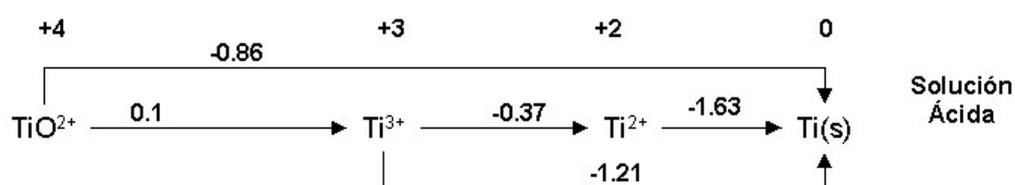
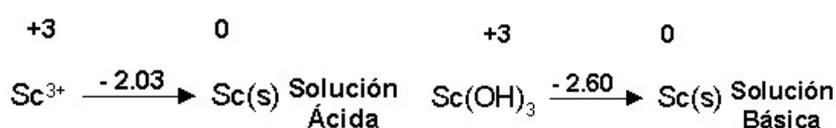
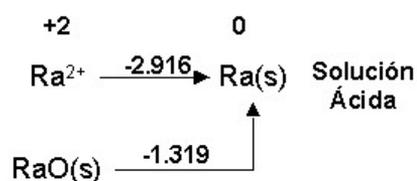
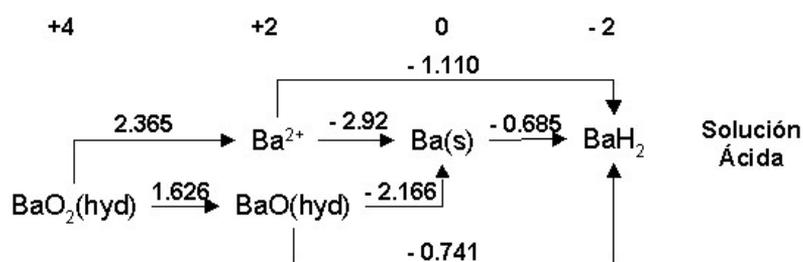
Los potenciales normales dados aquí se expresan en la forma de Diagramas de Latimer. Los datos y las especies que aparecen entre paréntesis son inciertos. La mayoría de los datos, se han tomado de A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan (eds.), *Standard potentials in aqueous solution*. Nueva York (1985) y de D. F. Shriver, P. W. Atkins y C. H. Langford, *Química Inorgánica*, España (1998).

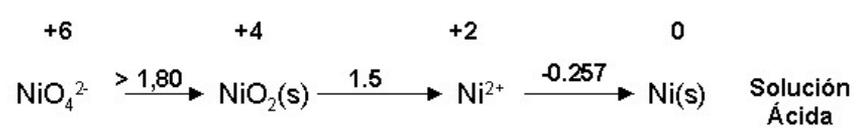
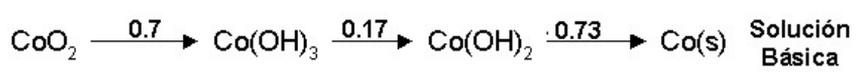
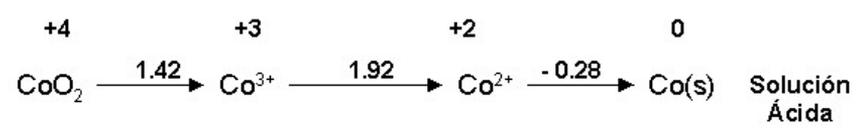
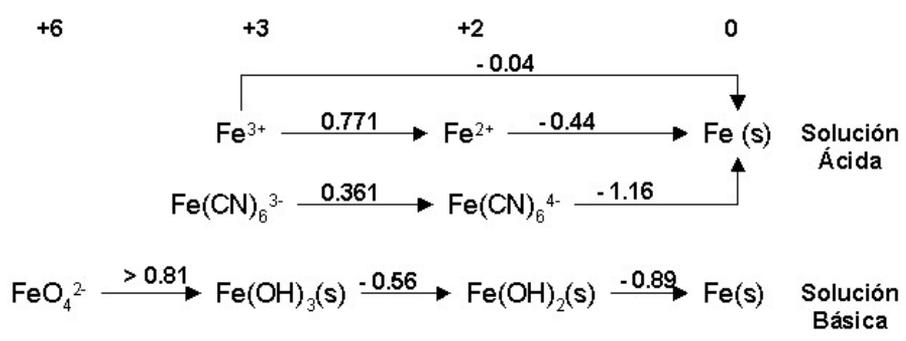
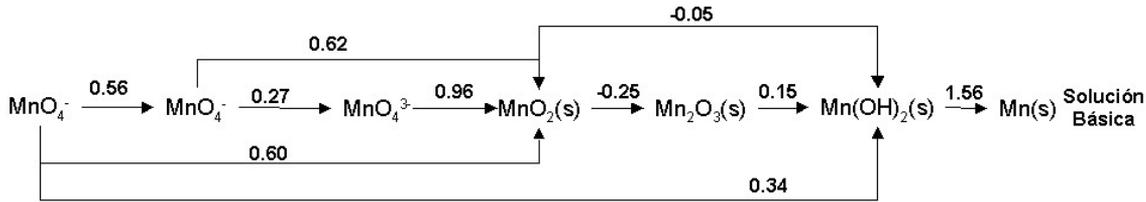
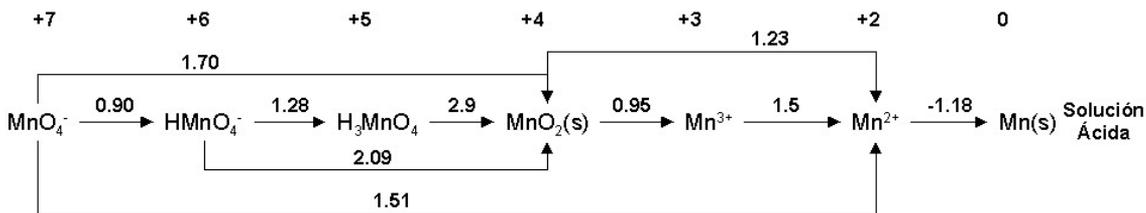
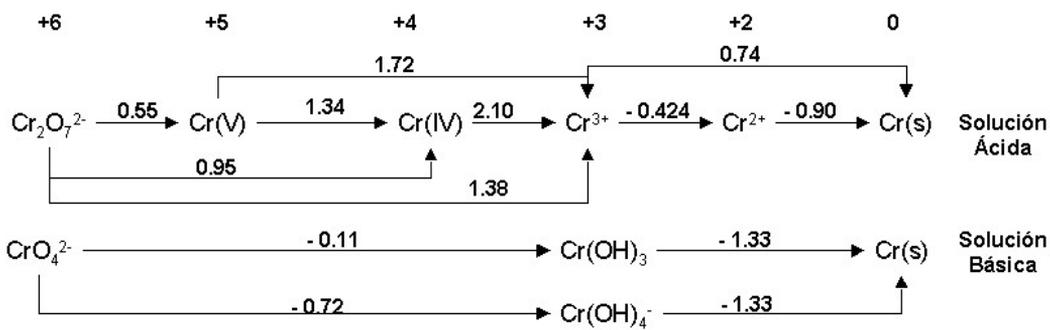
También se utilizó información de la página Web Elements Periodic Table of the elements; Mark Winter "<http://www.shef.ac.uk/chemistry>" Royal Society of Chemistry (1998). También se pueden obtener datos de todo tipo en la dirección: "<http://www.webelements.com>" cuyo acceso es libre y gratuito.

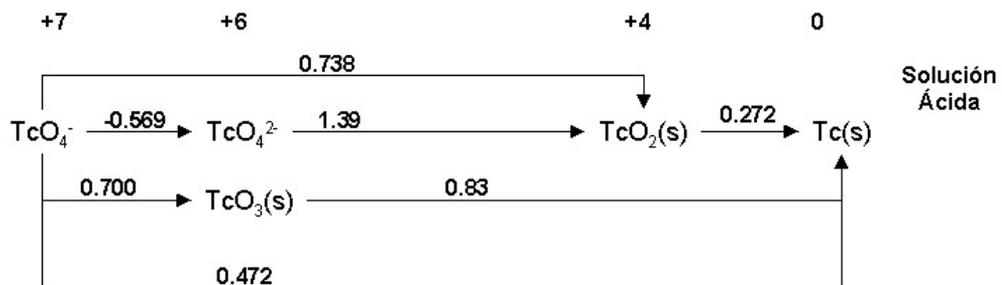
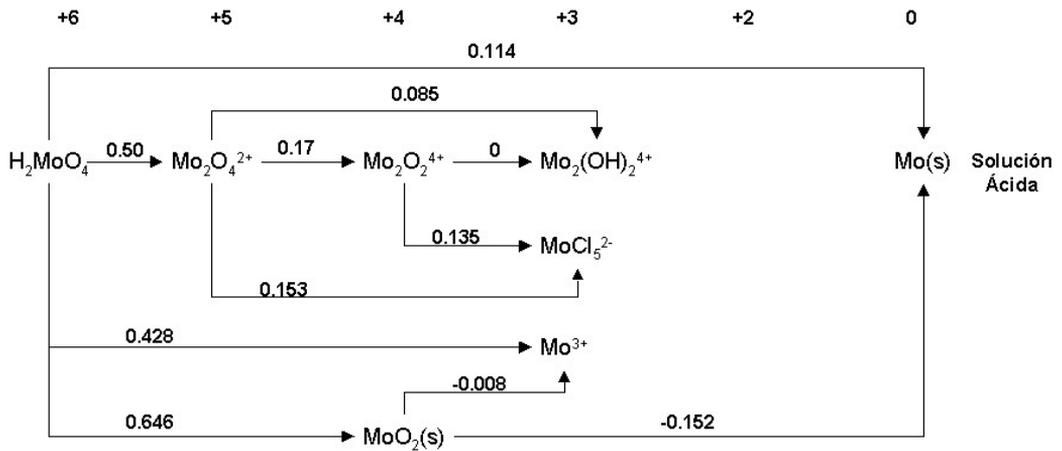
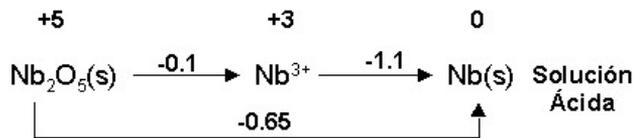
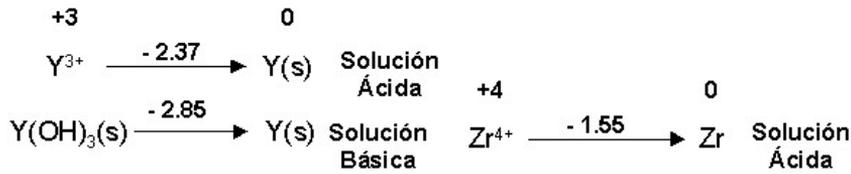
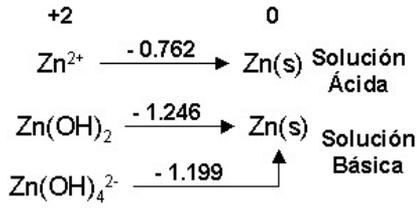
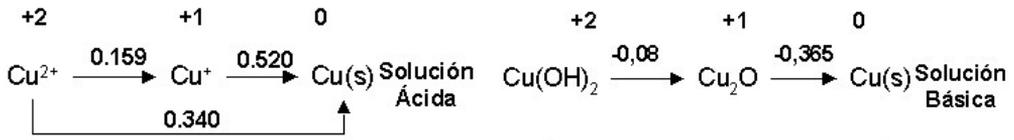
Los **Diagramas de Latimer** son útiles para resumir los datos cuantitativos de cada elemento; en ellos el valor del potencial normal (en voltios) se escribe sobre una línea horizontal que conecta especies del elemento en sus diferentes estados de oxidación. La forma más oxidada del elemento se escribe en la parte izquierda, y hacia la derecha aparecen, sucesivamente, los estados de oxidación inferiores. La conversión del diagrama de Latimer en una semirreacción implica su ajuste incluyendo las especies presentes en disolución acuosa de acuerdo al medio en que se desarrolla la reacción. De esta forma los diagramas de potenciales en medio ácido corresponden a pH= 0 y los de medio básico a pH= 14.

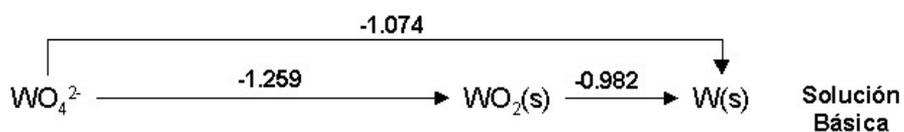
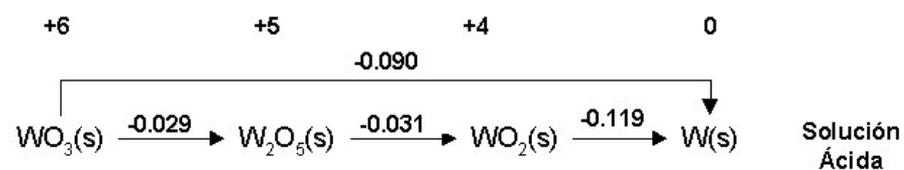
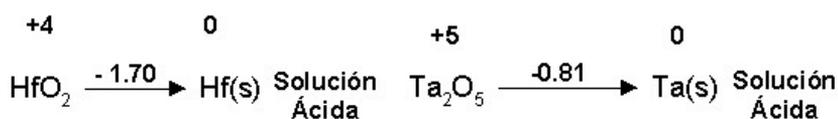
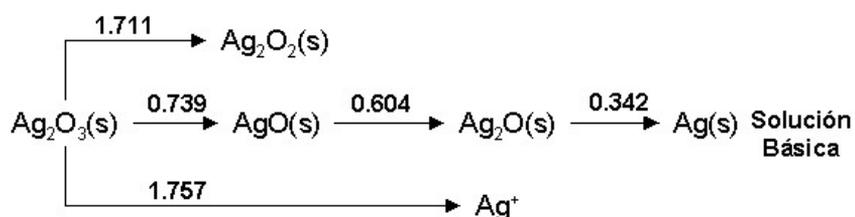
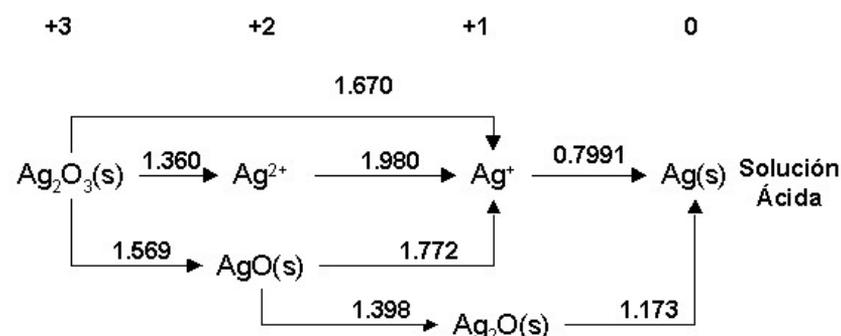
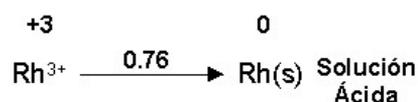
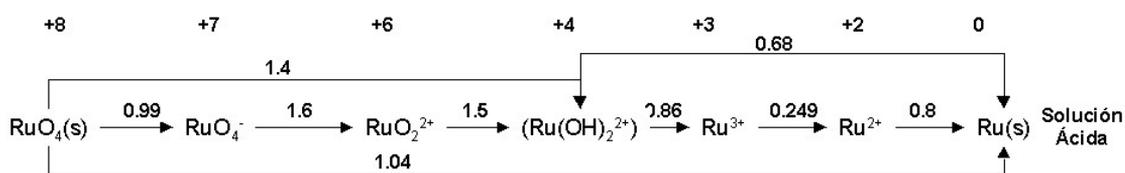
Como se ve un diagrama de Latimer es un resumen compacto de gran cantidad de información y muestra las relaciones existentes entre las diversas especies de forma particularmente clara. Su disposición por elementos hace que sea fácil localizar la información que se necesita y situarla en el contexto de las variaciones periódicas.

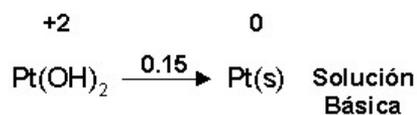
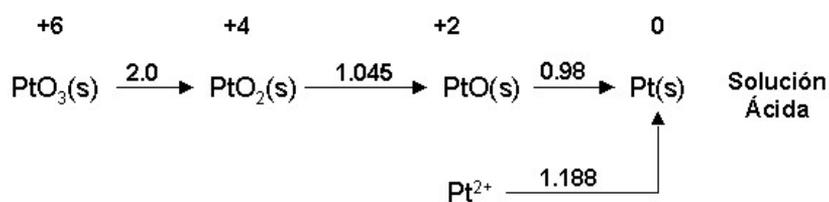
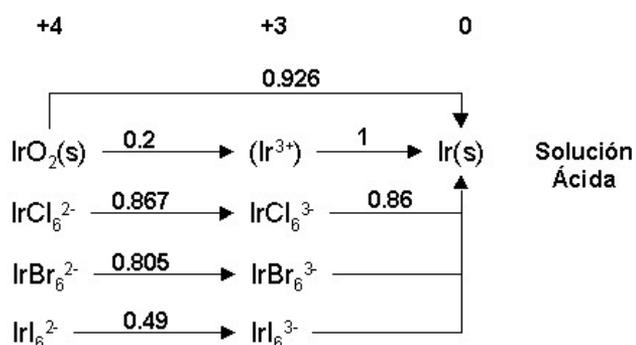
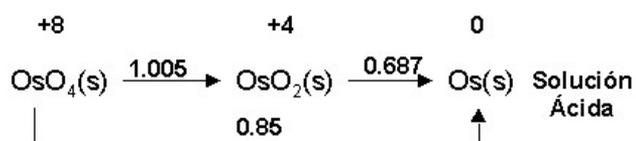
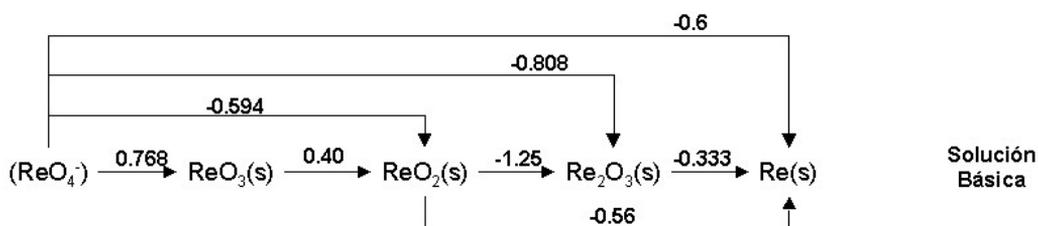
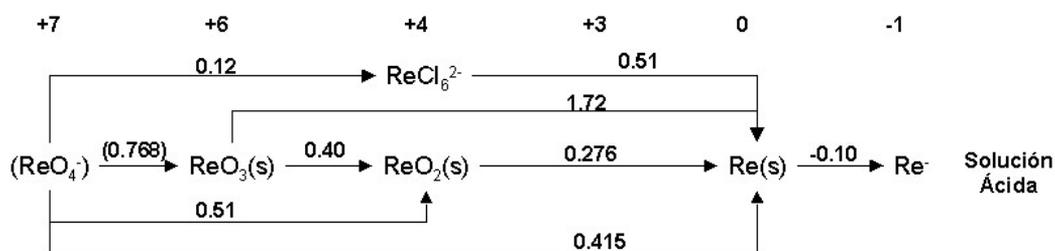


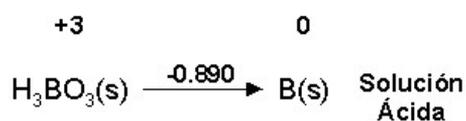
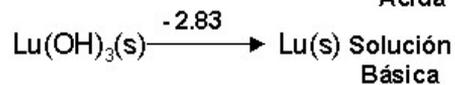
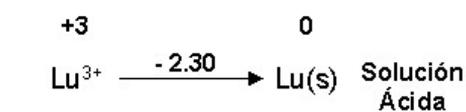
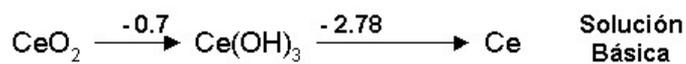
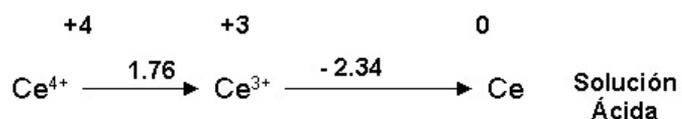
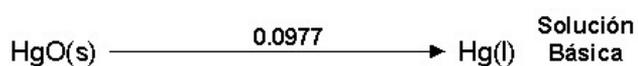
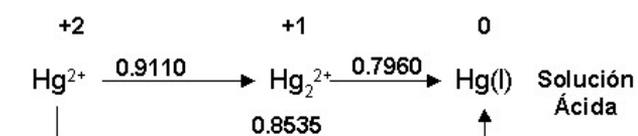
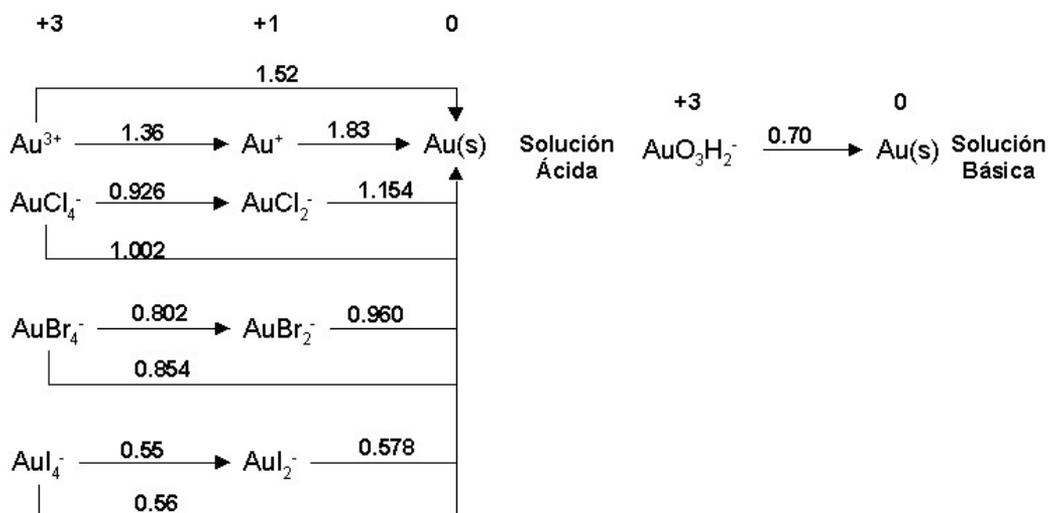


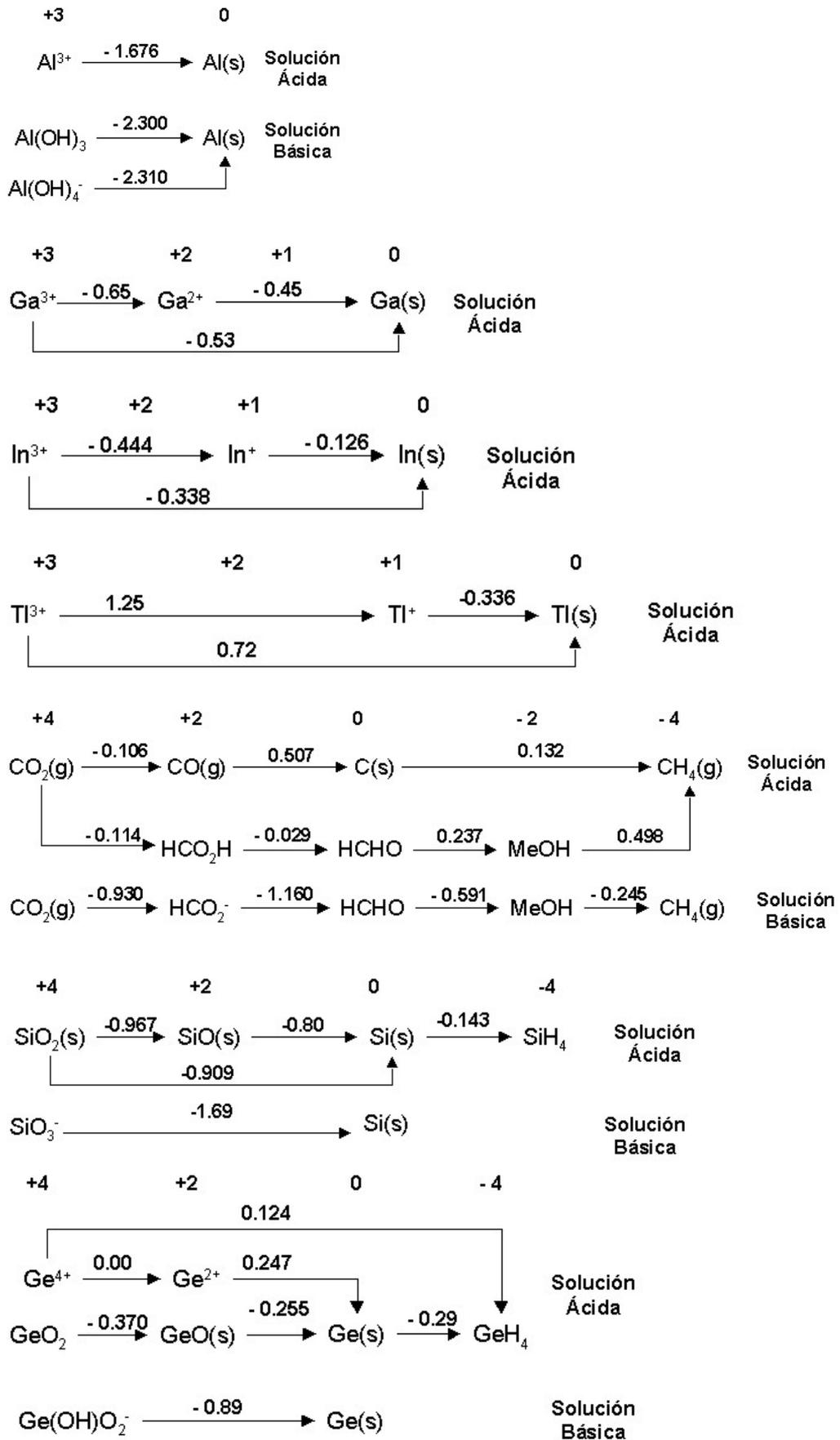


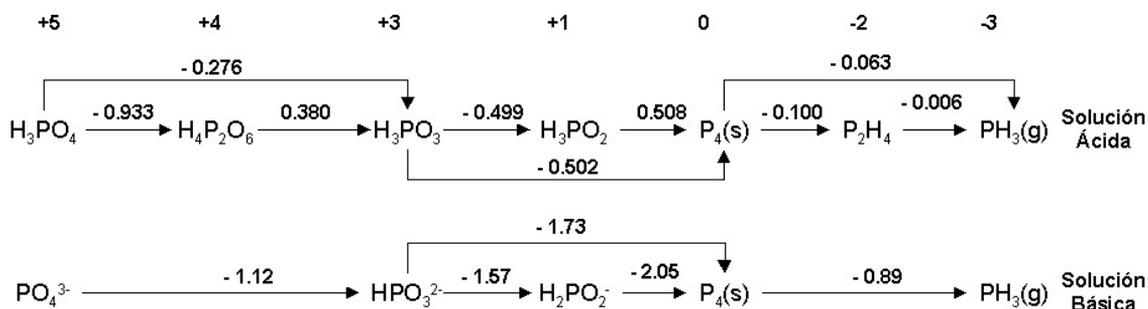
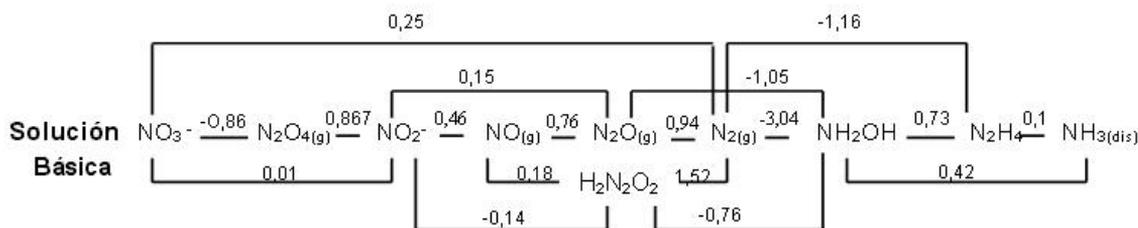
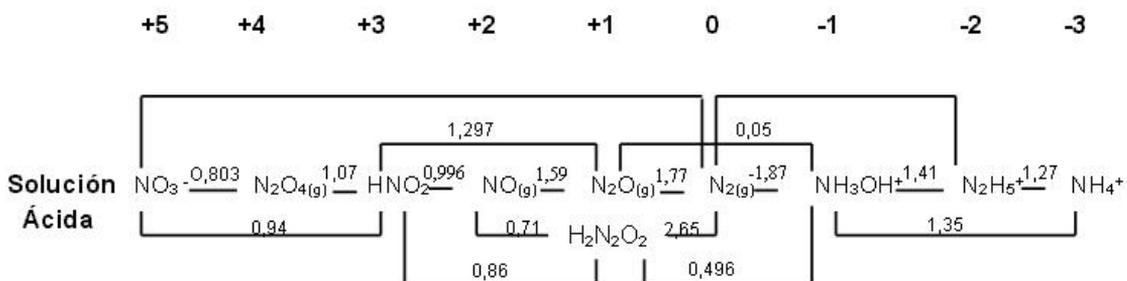
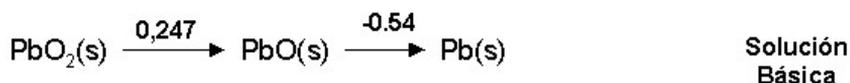
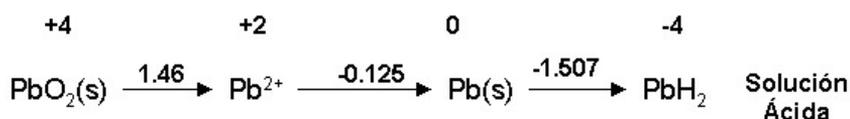
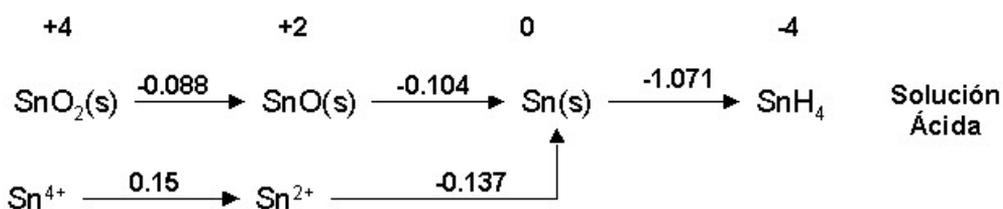


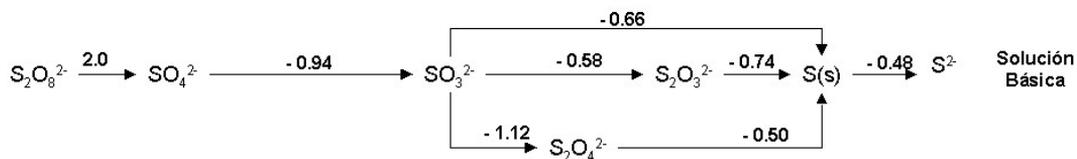
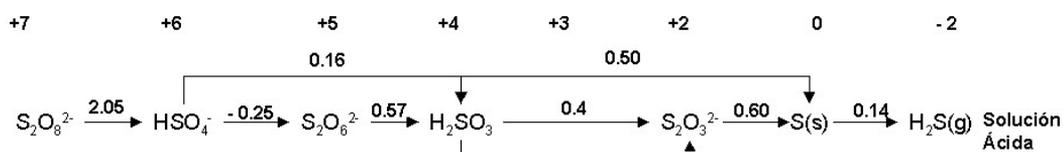
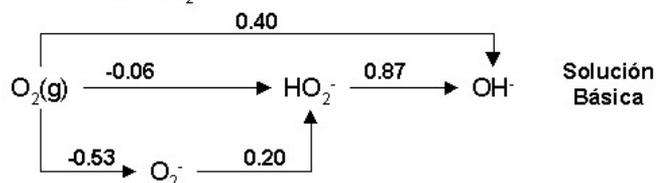
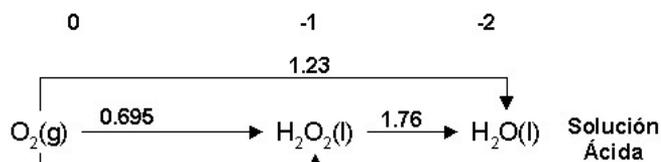
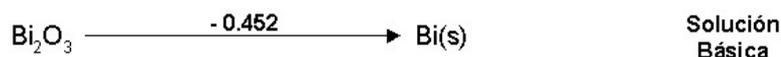
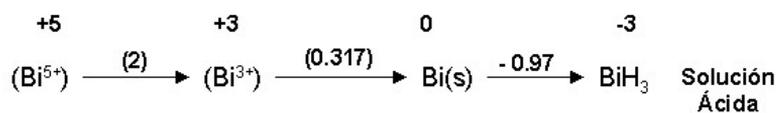
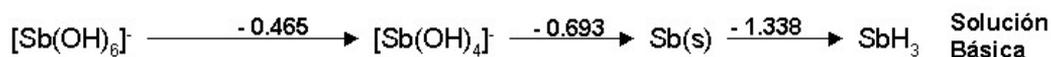
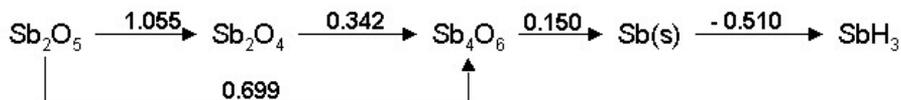
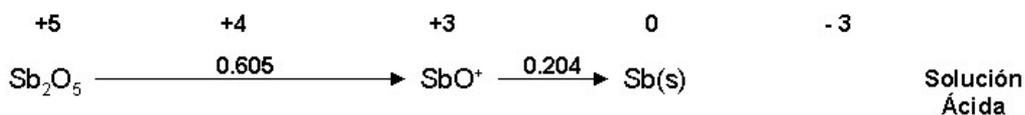
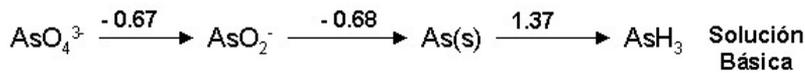
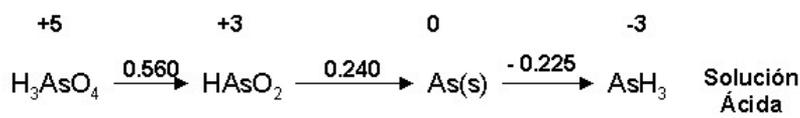


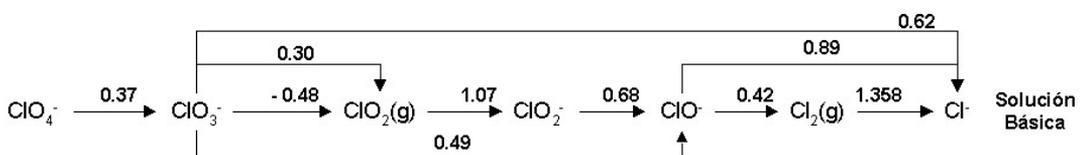
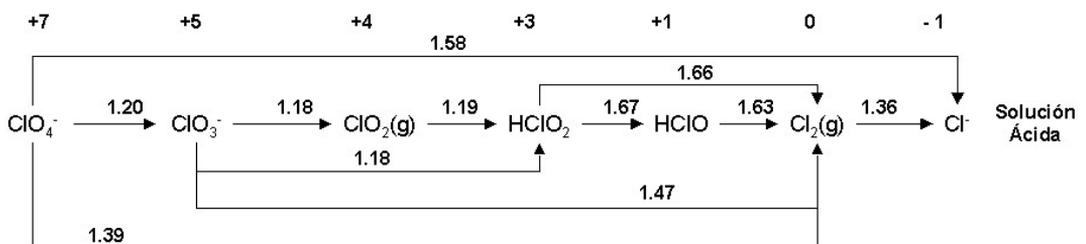
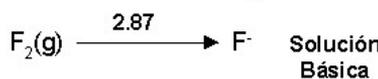
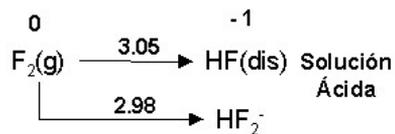
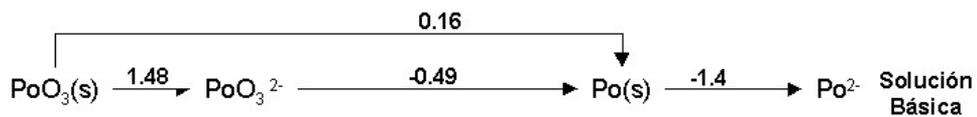
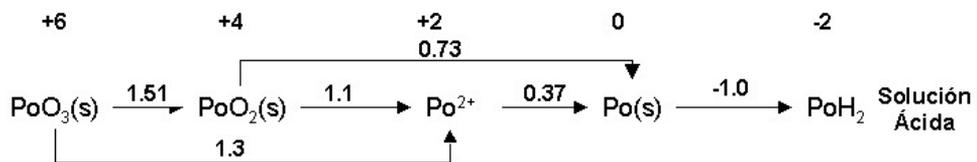
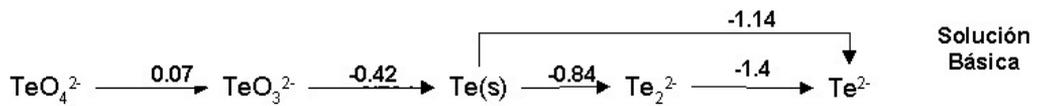
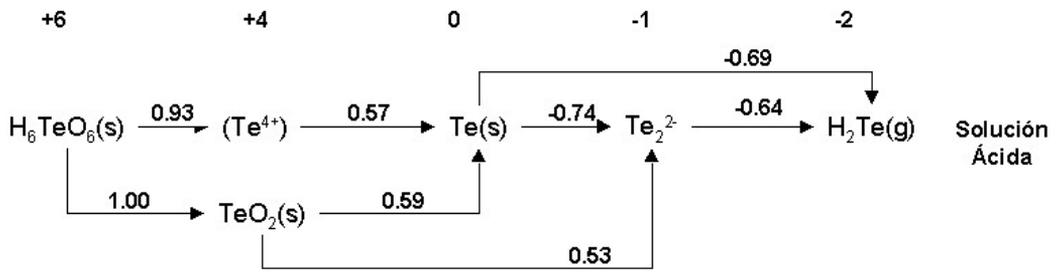
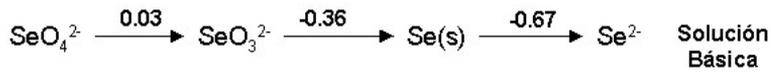
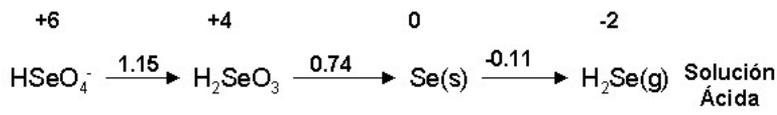


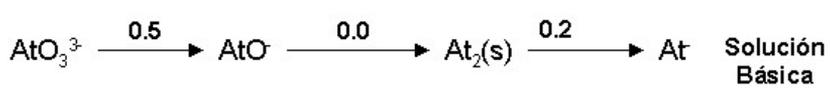
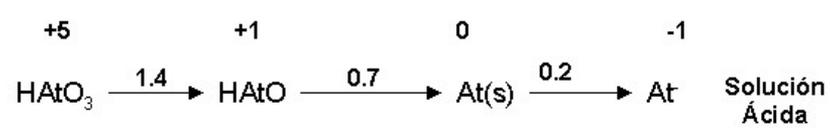
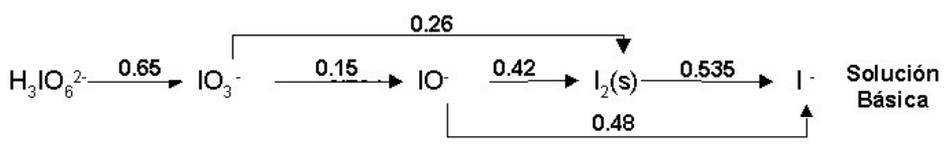
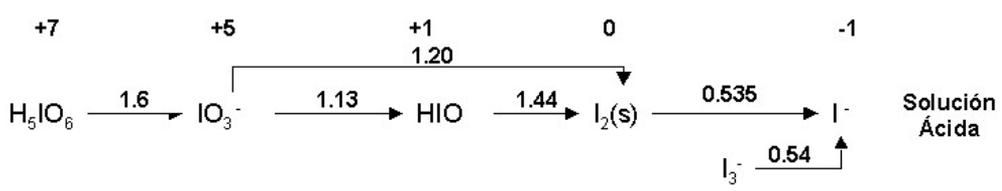
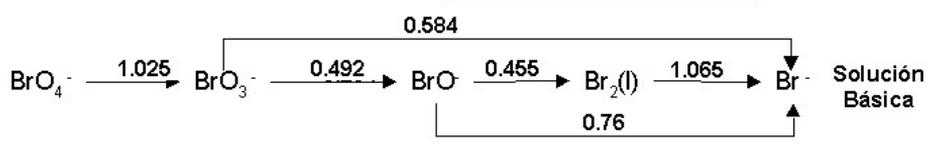
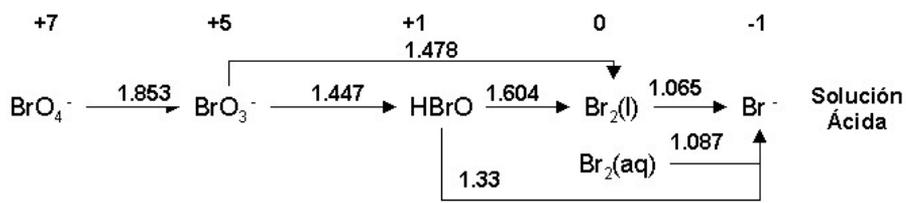












A10) PESOS ATOMICOS RELATIVOS

H 1.008																	He 4.003
Li 6.94	Be 9.012															F 18.99	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.30															Cl 35.4	Ar 39.94
K 39.09	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 51.99	Mn 54.93	Fe 55.84	Co 58.93	Ni 58.6	Cu 63.54	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.9	Se 78.96	Br 79.9	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.90	Mo 95.94	Tc (98)	Ru 101.0	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.8	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.7	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.29
Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.90	Hf 178.4	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 196.9	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 208.9	Po (209)	At (210)	Rn (222)
Fr (223)	Ra 226.0	Ac 227.03															

Ce 140.1	Pr 140.91	Nd 144.2	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.2	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 174.9
-------------	--------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np 237.0	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (252)	Fm (257)	Md (258)	No (259)	Lr (260)
-------------	-------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

