

QUIMICA
LA CIENCIA
DEL CAMBIO

QUIMICA

LA CIENCIA DEL CAMBIO

Eduardo Bottani
Héctor Odetti

René Güemes
Pablo Húmpola
[colaboradores]

IND

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL LITORAL



Química

La ciencia del cambio





**UNIVERSIDAD
NACIONAL
DEL LITORAL**

Rector **Enrique Mammarella**
Director de Planeamiento y Gestión Académica **Daniel Comba**
Directora Ediciones UNL **Ivana Tosti**

.....

Odetti, Héctor S.
Química : la ciencia del cambio / Héctor S.
Odetti ; Eduardo Bottani. - 1a ed. - Santa Fe :
Ediciones UNL, 2020.
Libro digital, PDF - (Cátedra)

Archivo Digital: online
ISBN 978-987-749-191-3

1. Química. 2. Educación Universitaria.
I. Bottani, Eduardo. II. Título.
CDD 540.711

.....

© Eduardo J. Bottani, René Güemes,
Pablo Húmpola, 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/11185/5519

Química

La ciencia del cambio

Héctor S. Odetti
Eduardo J. Bottani

Colaboradores

Pablo Húmpola
René Güemes

Índice general

13	Prólogo
19	Los Protagonistas: Robert Boyle
21	Capítulo 1. Sistemas materiales
22	1.1. Materia y energía
23	1.2. Propiedades de la materia y la energía
26	1.3. Cuerpos puros y sustancias
26	1.4. Fases, sistemas homogéneos y heterogéneos
27	1.5. Mezclas
28	1.6. Soluciones
28	1.7. Elementos, símbolos
29	Problemas y preguntas
31	Los Protagonistas: Antoine Laurent Lavoisier
33	Capítulo 2. Ecuación química y balance de materia
33	2.1. Teoría atómico-molecular de Dalton
34	2.2. Relaciones cuantitativas en los cambios químicos
34	2.3. Peso atómico
36	2.4. Molécula y fórmulas de compuestos
38	2.5. Concepto de mol
39	2.6. Fórmulas químicas
41	2.7. Nomenclatura
45	2.8. La ecuación química
47	2.9. Estequiometría
51	Problemas y preguntas
57	Los Protagonistas: Amedeo Avogadro
59	Capítulo 3. Estructura de la materia
59	3.1. Constitución de la materia
70	3.2. Propiedades periódicas y Tabla Periódica
74	3.3. Interacción de la materia con la energía
79	3.4. Modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno
84	3.5. Moléculas y enlace químico
90	Problemas y preguntas

93	Los Protagonistas: Joseph Louis Gay-Lussac
95	Capítulo 4. Estados de agregación de la materia
97	4.1. Fuerzas entre iones
97	4.2. Fuerzas dipolo-dipolo
98	4.3. Fuerzas de interacción ion-dipolo
99	4.4. Fuerzas de dispersión de London
100	4.5. Interacción por puentes de Hidrógeno
102	Problemas y preguntas
103	Los Protagonistas: Michael Faraday
105	Capítulo 5. Gas ideal
106	5.1. Ley de Boyle
107	5.2. Ley de Charles - Gay Lussac
108	5.3. Escala absoluta de temperatura
110	5.4. Ley de Avogadro
110	5.5. Ecuación general de estado del gas ideal
111	5.6. Ley de Dalton de las presiones parciales
112	5.7. La teoría cinética del gas ideal
117	5.8. Ley de Graham: difusión y efusión de gases
119	Problemas y preguntas
129	Los Protagonistas: Robert Wilhelm Eberhard Bunsen
131	Capítulo 6. Gases reales
133	6.1. Ecuación de estado de van der Waals
135	6.2. Licuación de gases
139	6.3. Efecto Joule-Thomson
140	Problemas y preguntas
143	Los Protagonistas: Stanislao Cannizzaro
145	Capítulo 7. Líquidos
145	7.1. Estructura de los líquidos
146	7.2. Propiedades generales de los líquidos
147	7.3. Evaporación
150	7.4. Presión de vapor
153	7.5. Presión de vapor y temperatura
155	7.6. Regla de Trouton y calor de vaporización
156	7.7. Calor de fusión y calor de vaporización de líquidos
158	Problemas y preguntas
161	Los Protagonistas: Julius Lothar Meyer
163	Capítulo 8. Cambios de estado
164	8.1. Equilibrio entre fases
165	8.2. Diagrama de fases
168	8.3. Principio de Le Chatelier
169	8.4. Regla de las fases
171	Problemas y preguntas

177	Los Protagonistas: Alfred Nobel
179	Capítulo 9. Estado sólido
180	9.1. Estructuras de sólidos y rayos-X
183	9.2. Energía de red
186	9.3. Estructura de los cristales
200	9.4. Defectos en los cristales
204	9.5. Empaquetamientos compactos
207	9.6. Huecos octaédricos y tetraédricos
207	9.7. Sólidos moleculares
209	Problemas y preguntas
213	Los Protagonistas: Dmitri Ivanovich Mendeleev
215	Capítulo 10. Termodinámica y termoquímica
216	10.1. Algunas definiciones
219	10.2. Primer principio de la termodinámica
221	10.3. Leyes de la termoquímica
227	10.4. Segundo Principio de la Termodinámica
231	10.5. Energía libre de Gibbs
233	10.6. Trabajo útil o trabajo máximo
234	10.7. Sistemas de muchos componentes: potencial químico
237	Problemas y preguntas
245	Los Protagonistas: Jacobus Henricus van't Hoff
247	Capítulo 11. Las disoluciones y sus propiedades
248	11.1. Expresiones de la concentración del soluto
250	11.2. Solubilidad
251	11.3. Entalpía de disolución
254	11.4. Solubilidad y temperatura
257	11.5. Solubilidad de gases en líquidos: Ley de Henry
258	11.6. Teoría de las disoluciones diluidas
286	Problemas y preguntas
295	Los Protagonistas: Svante August Arrhenius
297	Capítulo 12. Equilibrio químico y equilibrio de fases
299	12.1. Constante de equilibrio: deducción termodinámica
303	12.2. Relación entre K_C y K_p
304	12.3. Variables que afectan al equilibrio químico
307	12.4. Influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio
310	12.5. Evolución del sistema hacia el equilibrio
312	12.6. Ley de reparto
316	12.7. Equilibrio sólido - líquido
318	12.8. Aleaciones
321	Problemas y preguntas

333	Los Protagonistas: Fritz Haber
335	Capítulo 13. Equilibrios iónicos en solución
335	13.1. Sales y compuestos poco solubles
342	13.2. Ácidos y bases
346	13.3. Variables que definen la fuerza de los ácidos
348	13.4. Autoionización del agua y pH
350	13.5. Disociación de ácidos y bases débiles: ejemplos de cálculo
355	13.6. Soluciones reguladoras
358	13.7. Indicadores de pH
361	13.8. Tratamiento más riguroso de los equilibrios iónicos
366	13.9. Titulación ácido-base
369	13.10. Equilibrios del carbonato en aguas naturales
382	Problemas y preguntas
393	Los Protagonistas: Ernest Rutherford
395	Capítulo 14. Estado coloidal
397	14.1. Hidrofilicidad e hidrofobicidad
399	14.2. Química de superficies: adsorción
401	14.3. Superficie de sólidos
402	14.4. Isotermas de adsorción
405	14.5. Adsorción en solución: adsorción de electrolitos y no electrolitos
408	14. Estado coloidal: problemas y preguntas
409	Los Protagonistas: Gilbert Newton Lewis
411	Capítulo 15. Cinética química
412	15.1. Velocidad de reacción
417	15.2. Reacciones de orden cero
418	15.3. Reacciones de primer orden
422	15.4. Reacciones de segundo orden
424	15.5. Mecanismo de reacción
425	15.6. Velocidad de reacción y temperatura: Energía de activación
431	15.7. Reacciones en cadena
433	15.8. Velocidad de reacción y equilibrio químico
435	Problemas y preguntas
439	Los Protagonistas: Irving Langmuir
441	Capítulo 18. Electroquímica
442	16.1. Conductores y Conductibilidad
449	16.2. Titraciones conductimétricas
450	16.3. Oxidación y reducción: redox
457	16.4. Celdas galvánicas
460	16.5. Potencial de electrodo
464	16.6. Espontaneidad de reacciones redox
465	16.7. Pilas de concentración
466	16.8. Aplicaciones de las celdas galvánicas
473	16.9. Electrólisis

476	16.10. Leyes de Faraday de la electrólisis
476	16.11. Algunas aplicaciones de la electrólisis
477	16.12. Corrosión de metales
491	16. Electroquímica: problemas y preguntas
497	Los Protagonistas: Arnold O. Beckman
499	Capítulo 17. Catálisis
500	17.1. Características de los catalizadores
501	17.2. Teoría del compuesto intermedio de la catálisis
502	17.3. Tipos de catalizadores
502	17.4. Catálisis homogénea
503	17.5. Catálisis heterogénea
507	17.6. Clases de catalizadores heterogéneos
508	17.7. Enzimas
510	17. Catálisis: problemas y preguntas
513	Los Protagonistas: Linus Carl Pauling
515	Capítulo 18. Nociones de Fotoquímica
516	18.1. Ley de Grotthuss y Draper
516	18.2. Ley del equivalente fotoquímico
518	18.3. Quimiluminiscencia
518	18.4. Un ejemplo de reacción fotoquímica: La descomposición del ozono en la alta atmósfera
520	18.5. Smog fotoquímico
523	18. Nociones de Fotoquímica: problemas y preguntas
525	Los Protagonistas: Glenn Theodore Seaborg
527	Capítulo 19. Radioisótopos
527	19.1. Nucleídos
530	19.2. Tabla de nucleídos
533	19.3. El fenómeno radiactivo y sus mecanismos
539	19.4. Familias radiactivas naturales
540	19.5. Actividad de las fuentes radiactivas
548	19.6. Interacción de las radiaciones nucleares con la materia
550	19.7. Efectos biológicos de las radiaciones nucleares
553	19.8. Aplicaciones
563	19.9. Detección y medición de radiaciones
565	19.10. Armas nucleares
569	19. Radioisótopos: problemas y preguntas
577	20. Preguntas y problemas integradores

583	21. Tablas de datos y constantes
583	21.1. Sistema Internacional de unidades
584	21.2. Prefijos empleados en el sistema métrico
584	21.3. Constantes Físicas
585	21.4. Unidades comunes de fuerza y presión
586	21.5. Calores latente de fusión y ebullición
587	21.6. Constantes crioscópicas y ebulloscópicas
587	21.7. Calor específico
588	21.8. Presión de vapor del agua a distintas temperaturas
589	21.9. Densidad del agua a distintas temperaturas
590	21.10. Constantes de equilibrio en solución acuosa
597	21.11. Potenciales de ionización
598	21.12. Afinidad electrónica
599	21.13. Energías de hidratación
599	21.14. Calores de sublimación
600	21.15. Energías de enlace
601	21.16. Energías reticulares
602	21.17. Datos termodinámicos de sustancias inorgánicas a 298 K
610	21.18. Diagramas de Latimer
622	21.19. Tablas densidad/concentración
635	Índice analítico
637	Bibliografía

*A nuestras familias, que nos toleran las horas de ausencia
y son nuestro apoyo en los momentos difíciles.*

*A la Universidad Nacional del Litoral, por creer y hacer
posible este emprendimiento.*

*A nuestros Maestros Científicos, muchos de los cuales
fueron y son Protagonistas de la Ciencia, por su generosi-
dad en enseñarnos sin pedir nada a cambio.*

Prólogo

La Química es una parte de la Ciencia que constituye uno de los pilares de nuestra sociedad. Detallar todos los aspectos de la vida diaria en que la Química y el trabajo de los químicos están involucrados constituye una tarea de gran magnitud y una extensión más allá de los límites de una sola publicación. Es sin lugar a dudas una ciencia que ha marcado y marca el cambio de la civilización.

En esta obra se presentan los principios básicos, a un nivel introductorio, necesarios para comprender los fenómenos químicos y físicos que ocurren en el mundo real tomando como base el libro Química General de Ediciones UNL, al cual se le hicieron algunas modificaciones y ajustes necesarios. Hay que aclarar que es costumbre denominar a los cursos en que se enseñan estos principios como Química General, aunque sería mucho más correcto utilizar el nombre de Introducción a la Físicoquímica. En nuestro medio está afianzado el esquema de enseñar Química en tres grandes áreas, separados en el tiempo y diferenciados en la profundidad del estudio. Las mismas están constituidas por una introducción a la físicoquímica, química inorgánica y química orgánica habiendo, en cada caso, variaciones en cuanto al número de cursos dedicado a cada uno.

En una aproximación que cubra las necesidades de las distintas modalidades de enseñanza en uso, se incluyen en esta obra prácticamente todos los temas que pueden tratarse en los primeros años de cualquier carrera que incluya a la Química en su currículo. La secuencia en que son presentados los distintos temas responde a las ideas de los autores, principalmente a las del Dr. Eduardo Bottani, lo que no significa que sea la única posible e incluso, entre nosotros se discutió mucho y se llegó a un acuerdo de compromiso. La profundidad con que se trata cada tema es uniforme en todos los capítulos aunque la extensión de los mismos sea muy diferente. En todos los casos se trató de cubrir, dentro de lo razonable, los aspectos fundamentales que hacen a cada tema y su vinculación con fenómenos de la vida diaria con el propósito de hacer menos árido el estudio de la materia. En nuestra opinión, el libro contiene suficiente material como para que el docente pueda seleccionar los contenidos que se adecuen a sus necesidades y para que el estudiante, en el caso de estar interesado, profundice más su estudio.

Cada capítulo es precedido por una breve biografía de personas, según su año de nacimiento, a las que les asignamos un papel protagónico en el desarrollo de la

Química moderna. Obviamente la nómina de candidatos a ocupar un lugar en esta sección es mucho mayor que el número de capítulos del libro, por lo que la selección es arbitraria y obedece a nuestras preferencias subjetivas. La finalidad de incluir imágenes (reproducidas en parte de la obra "Chemical Achievers: The Human Face of the Chemical Sciences" de Mary E. Bowden, Chemical Heritage Foundation, 1997) de estos personajes es la de asignarle un rostro a una teoría, una ecuación o a un método con los que el lector se familiarizará a lo largo de la lectura del libro. En cada biografía se incluyen detalles salientes de la vida de estos personajes y de su tiempo, que los muestra como seres humanos que lograron trascender gracias a su inteligencia y dedicación al trabajo sin importar sus orígenes sociales.

Al final de cada capítulo hemos incluido una serie de problemas y preguntas divididos en dos secciones: una de problemas y preguntas resueltos, y una segunda de problemas planteados. En todos los casos hemos incluido la respuesta para que el lector pueda verificar su trabajo. En el texto que compone cada capítulo hay desarrollados solamente ejemplos numéricos en aquellos casos en que resultan imprescindibles; toda otra ejercitación se dejó para el final de los mismos donde, en los problemas resueltos, se atiende la parte operacional del tema estudiado.

También incluimos un capítulo especial de lo que denominamos problemas y preguntas integradoras. La resolución de estos ejercicios requiere de la lectura de varios capítulos. El objetivo es lograr la integración de conceptos generales y aplica-

ción de uno o más métodos desarrollados a lo largo del texto. Estos problemas y preguntas no tienen las respectivas respuestas para que sirvan de catalizadores para la realización de actividades en las cuales los docentes y alumnos establezcan un diálogo que es una parte importante del proceso de enseñanza y el aprendizaje.

A lo largo de la obra se trató de utilizar, siempre que fue posible, ejemplos basados en datos experimentales reales y no meros esquemas.

En el primer capítulo se presentan las definiciones más básicas referidas a los sistemas materiales de modo de sentar las bases del lenguaje que será utilizado en el resto del libro. Siempre hemos dado prioridad a un uso riguroso del mismo, aunque en algunos casos, debemos aceptar el uso común, tal como ocurre con los términos masa y peso. De todos modos, siempre que aparecen problemas de esta naturaleza hemos aclarado la situación.

El segundo capítulo está dedicado a la reacción química y las relaciones cuantitativas que explican el cambio químico, incluyendo la nomenclatura de sustancias. En el capítulo tercero, se describe la estructura de la materia y en particular la del átomo. Aquí debemos aclarar que nuestro desarrollo de la estructura del átomo se detiene en el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno y no hemos avanzado en los conceptos de la mecánica cuántica. Esto refleja nuestra adhesión al principio que establece que un modelo o teoría, para ser útil, debe ser aplicado y no hay ninguna ventaja en presentar teorías como una simple sucesión de fórmulas y ecuaciones que no aportan ma-

yormente a la comprensión de algún fenómeno. Consideramos que en un curso de Química General, que debe servir de introducción a un estudio más profundo de distintas cuestiones, no es necesario avanzar más allá del modelo mencionado desde el momento en que los fenómenos que nos ocupan son explicables basados en esta descripción del átomo. Lo mismo ocurre cuando se describen las moléculas y la naturaleza del enlace químico. Aquí también hemos obviado toda clasificación del enlace químico, si bien se hace alguna mención al respecto en el texto, al presentarlo como el resultado de interacciones electrostáticas entre partículas con carga eléctrica. Estas ideas también fueron explicitadas en nuestra "Introducción a la Química Inorgánica" (Odetti, Bottani, Universidad Nacional del Litoral, 2000) de modo que ambos libros mantienen una unidad conceptual y metodológica.

Resultará notorio para el docente que se incluyó en el libro el tratamiento mediante estructuras de Lewis de las fórmulas químicas. Esto está en acuerdo con nuestra línea de pensamiento de no utilizar modelos por el simple hecho de que hayan sido propuestos. En efecto, las estructuras de Lewis, basadas en la regla del octeto (tampoco mencionada en la obra), son útiles para describir algunas estructuras moleculares; sin embargo, son más las excepciones por lo que consideramos que en lugar de resultar provechosa para el estudiante, se convierte en un factor de confusión. Unido a este tema está el problema de las estructuras resonantes y el mismo concepto de resonancia que a la luz de la moderna teoría resulta innecesario.

Una vez que se completa la descripción de la estructura de la materia comenzamos con una serie de capítulos que describen los estados de agregación de la materia y las fuerzas de interacción que definen los estados en que se presentan las distintas sustancias en la naturaleza. De este modo, el capítulo 5 describe el gas ideal y las leyes que explican cuantitativamente su comportamiento. Este capítulo es seguido de uno dedicado a los gases reales donde se tratan las causas de la desviación del comportamiento ideal y se presenta la ecuación de estado de van der Waals.

Siguiendo con los estados de agregación de la materia, el capítulo 7 está dedicado al estado líquido y sus propiedades más importantes. En el capítulo 8 se estudian los cambios de estado y aquí se introduce la regla de las fases y el principio de Le Chatelier que serán usados más adelante. La estructura de los sólidos y sus propiedades se describen en el capítulo 9 donde hemos incluido una gran cantidad de figuras y esquemas que, en nuestra opinión, facilitan la comprensión de los conceptos desarrollados.

El capítulo 10, que está dedicado al estudio de la termodinámica y la termoquímica, desarrolla conceptos que serán de gran utilidad posteriormente.

Los dos capítulos siguientes están destinados a las soluciones, sus propiedades y las relaciones cuantitativas que describen su comportamiento. Con éstos se completan los conceptos básicos requeridos para poder comenzar el estudio del equilibrio químico, los equilibrios en sistemas heterogéneos y los equilibrios iónicos en solución. El capítulo 13, dedicado al análisis de los

equilibrios iónicos, puede parecer como muy extenso y hasta desbalanceado con respecto al resto; sin embargo, esto no es así si se piensa que la mayor parte de la Química, que se enseña luego, ocurre en solución. Por este motivo es que encontramos un espectro muy amplio de necesidades y/o preferencias expresadas por parte de los docentes. Por estas razones es más extenso y cada docente lo podrá desarrollar completo, como una unidad, o extraer el material que se adecue a sus necesidades. En la presentación de las unidades de concentración hemos obviado el concepto de equivalente químico por varios motivos. En primer lugar no es la unidad fundamental para definir la concentración de una solución. Tampoco es clara su definición, en particular, si se tiene en cuenta que hay que definir el equivalente para un ácido, una base, una sal, y luego para los compuestos en reacciones redox. Esta unidad puede resultar útil para un químico analítico que desea simplificar sus cálculos, pero no para un estudiante que tal vez jamás lo utilizará, salvo para resolver algún problema numérico dado en clase.

El estado coloidal y los fenómenos de superficie se describen muy brevemente en el capítulo 14. Aquí hemos realizado un resumen de la cuestión que muestra los aspectos más salientes y donde se presentan términos que serán empleados más adelante.

El estudio de la velocidad de la reacción química y los factores que la afectan se ven en el capítulo 15. Está estrechamente vinculado con los que siguen, en los que se tratan los temas de electroquímica, catálisis y nociones de fotoquímica.

En el capítulo 16 se describe la electroquímica, es decir, las formas en que la energía eléctrica induce cambios químicos y cómo la energía química puede convertirse en energía eléctrica. Se incluyen, a modo de aplicaciones, temas como el de las baterías, celdas de combustible y cómo es posible predecir la espontaneidad de una reacción. También se realiza un breve desarrollo del fenómeno de la corrosión metálica, sus orígenes, efectos y formas de prevenirla.

El capítulo 17, dedicado a la catálisis, explica la forma en que actúa un catalizador y se explica la teoría de adsorción para la catálisis heterogénea. También se incluye una breve descripción de la catálisis enzimática. En cuanto al capítulo de la fotoquímica, el objetivo principal es mostrar que existen reacciones químicas inducidas por la luz y como ejemplo del tema se describe el problema del smog fotoquímico.

El capítulo 19 está dedicado a los radioisótopos y la descripción de las aplicaciones más comunes de los mismos. Aquí no se mencionan las causas de la radiactividad pues para ello deberíamos haber introducido algún modelo de la estructura nuclear. Este tema, bastante complejo y muy alejado del nivel de un curso introductorio, es aún objeto de investigación científica de frontera. Por este motivo se realiza una descripción más bien fenomenológica de la radiactividad. El propósito de incluirlo se fundamenta en la necesidad de que el alumno adquiera un conocimiento mínimo que le permita comprender los aspectos positivos y negativos vinculados con las sustancias radiactivas.

Como complemento del libro se incluye una serie de tablas de constantes y datos numéricos que resultan imprescindibles para la resolución de problemas numéricos. Este apéndice fue construido a partir de los datos anteriores y se ha construido una nueva versión más completa en información y más sencilla para la búsqueda e interpretación de los valores de cada variable.

Finalmente se agrega una lista de referencias bibliográficas que creemos es lo suficientemente extensa como para cubrir todas las necesidades de un curso normal de Química General.

Por último y recogiendo las palabras del primer gran historiador de la Química, Hermann Kopp: Los alquimistas de siglos pasados se esforzaron por encontrar el elixir

de la vida (...). Estos esfuerzos fueron en vano, no está a nuestro alcance lograr las experiencias y visiones del futuro prolongando nuestras vidas. Sin embargo, sí es posible prolongar en cierto sentido nuestras vidas hacia atrás, haciendo acopio de las experiencias de los que existieron antes que nosotros y aprendiendo a conocer sus puntos de vista como si fuéramos sus contemporáneos. Los medios para esto constituyen también el elixir de la vida (Hermann Kopp, *Die Entwicklung der Chemie in der Neuren Zeit*. Munich, 1873, pág. ix.; adaptado de *Historia de la Química*, William H. Brock, Alianza, Madrid, 1998).

Con este espíritu, y mirando hacia delante, ponemos a disposición de los alumnos y de la comunidad universitaria, la edición del libro de "Química. La ciencia del cambio".

Los Autores
Diciembre, 2012

Los protagonistas

Robert Boyle (1627-1691)



Robert Boyle nació en Lismore Castle, Munster, Irlanda, siendo el catorceavo hijo del Conde de Cork. Como joven de familia en buena posición recibió su educación en su hogar y en el continente. Pasó los últimos años de la Guerra Civil Inglesa en Oxford desarrollando tareas de investigación. Perteneció al grupo de pensadores que abrazaron la Nueva Filosofía que valoraba la observación y experimentación por sobre el pensamiento lógico para la elaboración del conocimiento científico. Cuando se restauró la monarquía en 1660, Boyle jugó un papel importante en la creación de la Real Sociedad (Royal Society) cuyo principal objetivo estaba regido por la Nueva Filosofía. A pesar de ser un químico, el primer trabajo publicado de Boyle estaba dedicado al estudio de la naturaleza física del aire (*New Experiments Physico-Mechanicall, Touching the Spring of the Air and Its Effects*, 1660), donde describió una serie de experimentos brillantes en los que utilizaba una bomba

mecánica para producir el vacío. La segunda edición de este trabajo, en 1662, delineaba la relación cuantitativa que más tarde se conoció con el nombre de Ley de Boyle.

Boyle fue un abogado de una idea filosófica que era una forma de atomismo la que, lentamente, desplazaba las ideas aristotélicas sobre la constitución de la materia. Fue el que definió el término "elemento" en su obra *Químico Escéptico* (*Sceptical Chemist*, 1661) como cuerpos primitivos y simples que no están hechos de ningún otro. En sus experimentos, encontró que los metales ganaban peso cuando se los calentaba y se convertían en escoria. Interpretó este fenómeno como causado por partículas que eran capaces de atravesar las paredes del recipiente de vidrio donde se calentaba al metal.

Boyle también escribió muchos trabajos en los que abogaba por la teología natural según la cual Dios creó al universo de acuerdo con leyes bien definidas.

Capítulo 1

Sistemas materiales

El universo está compuesto por materia y energía. Denominamos materia a todo aquello que posee masa. En el universo ocurren continuamente fenómenos físicos y químicos. En los fenómenos físicos la materia no cambia su naturaleza mientras que en los fenómenos químicos la materia es alterada en mayor o menor grado. Esta clasificación no se puede tomar en forma estricta pues en muchos casos los fenómenos que observamos en la naturaleza son una combinación de las dos clases. Es decir, para que una transformación química ocurra aparecen asociados uno o más procesos físicos. Con el progreso de la ciencia la línea divisoria entre ambos tipos de fenómenos se hace cada vez más difusa y tiende a desaparecer. La rama de la ciencia que estudia estos fenómenos se denomina química física o fisicoquímica.

Cuando se estudia un fenómeno se emplea una porción del universo a la que se denomina *sistema*.

Un sistema que intercambia materia y/o energía con el resto del universo se dice que es un sistema abierto. Por ejemplo, el planeta Tierra constituye un sistema abierto pues intercambia con el resto del universo energía y materia. En cambio cuando no hay intercambio de materia con el universo se habla de un *sistema cerrado*. Por ejemplo, cada vez que se realiza una reacción química en un recipiente cerrado la cantidad de materia permanece constante sin embargo puede intercambiar energía con el exterior. Otro tipo de sistema que no puede intercambiar ni materia ni energía con el exterior recibe la denominación de sistema aislado. Como se verá más adelante este tipo de sistema es en realidad una idealización, es decir que no puede construirse experimentalmente, sin embargo el concepto resulta útil por lo que aún se sigue empleando. En rigor el único sistema aislado sería el propio universo aunque la discusión de este aspecto es más un tema de la filosofía.

El conocimiento del tipo de sistema que se está utilizando en un determinado experimento o teoría es importante pues define el tipo de vinculación que tiene con el exterior quedando, al mismo tiempo, determinadas las variables relevantes para describir al sistema. Las leyes que se enuncian, lo mismo que las consecuencias de las teorías que se elaboran, no pueden ser verificadas experimentalmente si el sistema empleado no es el correcto.

1.1. Materia y energía

Como se dijo más arriba, todo aquello que tiene masa es considerado como materia sin importar el tamaño que tenga y en contraposición, todo lo que no tiene masa es energía.

A fines del siglo XIX y comienzos del XX se creía que la materia y la energía no tenían ninguna vinculación más que las interacciones observadas entre ambas. Einstein demostró que la materia y la energía son interconvertibles y la equivalencia está resumida en su famosa ecuación:

$$E = m c^2 \text{ [Joule]}$$

Donde E es la energía, m la masa y c la velocidad de la luz en el vacío ($3 \cdot 10^8$ m/s). Esta ecuación manifiesta en forma cuantitativa la equivalencia mencionada. En los fenómenos que ocurren en las estrellas o en un reactor nuclear, encontramos un ejemplo de la interconvertibilidad masa-energía. De hecho, Einstein enunció esta ecuación a comienzos del siglo XX y recién se comprobó experimentalmente alrededor de 1940 con el desarrollo de la energía nuclear. Dado que las condiciones ambientales reinantes en una estrella o en un reactor nuclear son muy diferentes a las de un laboratorio se puede considerar que la cantidad de materia que compone un sistema cerrado o aislado permanece constante. Para un sistema abierto se considera que la cantidad de materia del universo es constante.

A lo largo de todo el libro, excepto en el capítulo dedicado al estudio de los radioisótopos (*Capítulo 19*), se supone que la materia no se convierte en energía ni ésta última en materia.

El término energía se define como la capacidad que tiene un sistema de realizar trabajo.

La energía puede manifestarse de distintas formas: lumínica, térmica, sonora, potencial, cinética, magnética, etc. La termodinámica es la rama de la ciencia que se ocupa del estudio de las distintas formas que adopta la energía y las relaciones que hay entre ellas y cómo se intercambia entre los distintos sistemas.

La temperatura es solamente una variable que indica, según el signo que tenga, en qué sentido (desde el sistema al resto del universo o viceversa) se produce un flujo de energía térmica (calor) y su valor absoluto indica la magnitud de dicho flujo de calor.

1.2. Propiedades de la materia y la energía

Los sistemas materiales presentan distintos tipos de propiedades que pueden clasificarse como *propiedades intensivas* y *propiedades extensivas*. Aquellas propiedades que dependen de la cantidad de materia que tiene el sistema se denominan extensivas, por ejemplo, la masa, el volumen, etc. Por oposición, todas aquellas propiedades que no dependen de la cantidad de materia se denominan intensivas entre las que podemos mencionar a la densidad y la temperatura. A lo largo del libro se irán presentando más ejemplos de uno y otro tipo de propiedades.

La principal propiedad de un sistema material es su masa. En términos de la física, la masa es proporcional a su inercia o su resistencia a cambios en su movimiento. En general se la mide a través de la fuerza con que el sistema material es atraído por el campo gravitatorio de la tierra. Debe quedar claro para el lector que masa representa la cantidad de materia que contiene el sistema y el peso es la fuerza con que dicha masa es atraída por la fuerza de gravedad. Este enunciado se puede expresar en términos matemáticos mediante la ley de Newton:

$$F = m a$$

donde F es la fuerza ejercida sobre el sistema, m la masa del mismo y a es la aceleración a la que está sometido el sistema.

Es evidente que un mismo objeto cuyo peso es determinado en la tierra y en la luna dará valores diferentes pues la atracción gravitatoria de ambos es diferente, la atracción gravitatoria lunar es aproximadamente igual a 1/6 de la terrestre. Un astronauta en el espacio puede no tener peso (condición de ingravidez) y sin embargo seguirá teniendo una masa determinada.

Como la mayoría de las medidas y referencias a pesos de objetos se basan en mediciones realizadas en la superficie de la tierra es común emplear ambos términos, masa y peso, en forma indistinta como si fueran sinónimos. En efecto, ambos están vinculados por la ecuación:

$$p = m g$$

donde p es el peso, m la masa y g la aceleración de la gravedad en la tierra (9.8 m/s^2).

La masa de un sistema se determina con un instrumento, llamado balanza, del cual existen muchos tipos. En su forma más primitiva la balanza se construye con un resorte. Las balanzas más modernas son electrónicas. La forma tradicional de determinar la masa de un objeto consiste en utilizar una balanza de dos platos donde el objeto se coloca en un platillo y éste es equilibrado con cuerpos de masa conocida colocados en el otro platillo. A esta operación se la denomina usualmente *pesada* pues se utiliza el término peso como sinónimo de masa. En efecto, el objeto o cuerpo cuya masa se

desea determinar tiene un peso dado por:

$$p_c = m_c g$$

los cuerpos de masa conocida se denominan pesas y su peso está dado por:

$$p_p = m_p g$$

cuando los platillos de la balanza están equilibrados se verifica que los pesos de ambos platillos son iguales (suponiendo que los brazos de la balanza sean iguales). En estas condiciones se verifica que:

$$p_c = p_p$$

o lo que es equivalente:

$$m_c = m_p$$

es decir, ambas masas son iguales.

La materia aparece en la naturaleza en distintas formas o estados de agregación: gas, líquido, sólido, plasma, estados supercríticos, estados bidimensionales y unidimensionales. Cada uno de estos estados presenta propiedades particulares que pueden, en principio, explicarse sobre la base de las interacciones que existen entre las partículas que la componen. En el *Capítulo 4* estudiaremos las propiedades de los estados de agregación en forma detallada.

La energía representa la capacidad de un sistema para realizar trabajo. En términos mecánicos, el trabajo es igual al producto de la fuerza ejercida sobre un objeto por la distancia que éste recorre. En lenguaje matemático esta definición se escribe como sigue:

$$W = F d$$

donde W es el trabajo, F la fuerza ejercida sobre el objeto y d la distancia recorrida. Si la fuerza se expresa en Newton (N) y la distancia recorrida en metros (m), la unidad resultante para el trabajo, que también es la unidad de la energía, es el Joule (J). Esto nos lleva a la necesidad de distinguir entre dos tipos de energía que puede tener un sistema: energía cinética y energía potencial. La primera depende exclusivamente de su masa y velocidad y está dada por la expresión:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

donde E_c es la energía cinética, m la masa y v la velocidad. La energía potencial depende solamente de la condición física o de la posición relativa de nuestro objeto o sistema con respecto a otros objetos o sistemas. Un ejemplo simple es un objeto en el campo gravitatorio de la tierra. Cuando el objeto se encuentra a cierta distancia del centro de gravedad del planeta (punto que se toma como referencia) posee una cierta energía potencial a la que, por definición, se le asigna el valor cero sobre la superficie terrestre. La energía potencial en este caso adopta una expresión sencilla:

$$E_p = m g h$$

donde E_p es la energía potencial, m , la masa, g , la aceleración de la gravedad y h , la altura con respecto al plano de referencia a la que se encuentra el objeto.

Las distintas formas de la energía pueden convertirse unas en otras pero la suma de todas es constante, es decir que no es posible crearla o destruirla. Esto último constituye la denominada *ley de conservación de la energía*. La ecuación de Einstein que mencionamos antes y que describe la equivalencia entre materia y energía se ha demostrado que es válida para procesos en los que están involucradas cantidades elevadas de energía (procesos nucleares).

Al comienzo del capítulo se dijo que los procesos químicos son aquellos en los que la materia sufre alteraciones. Es importante que nos preguntemos si, al igual que la energía, la masa se conserva o es posible crearla o destruirla. En principio y de acuerdo a la ecuación encontrada por Einstein debemos decir que la masa es posible de ser destruida o creada. Sin embargo, y como se dijo antes, esta ecuación ha probado ser válida para procesos realizados en condiciones extremas de energía. De hecho en los procesos fisicoquímicos que ocurren en condiciones ordinarias la masa del sistema permanece constante. Por ejemplo, consideremos que en la formación de 1 g de óxido de aluminio a partir de aluminio y oxígeno se desprenden 15.5 kJ lo que equivale, aplicando la ecuación de Einstein, a un cambio de masa de $1.5 \cdot 10^{-11}$ g. Como se deduce de este ejemplo, la cantidad de masa perdida es prácticamente despreciable y está fuera de la posibilidad de medición con los instrumentos actualmente disponibles.

Lo dicho anteriormente puede resumirse enunciando la *ley de conservación de la masa*: en todo proceso fisicoquímico llevado a cabo en condiciones ordinarias la masa permanece constante. Esta ley es fácilmente verificable en forma experimental si el experimento es realizado en un sistema cerrado o aislado. En el caso de emplear un sistema abierto esta comprobación no es posible pues cierta cantidad de materia es cedida o recibida por el sistema en su intercambio con el exterior. Para aclarar esta situación mencionaremos dos experimentos clásicos. En el primero de ellos el experimento consiste en quemar (reacción de combustión) un trozo de papel en un recipiente cerrado. En primer lugar se pesa un trozo de papel y el recipiente en el que se hará el experimento lo que nos dará la masa total del sistema antes de la reacción. Luego, el papel es encendido e introducido

en el recipiente el que es inmediatamente cerrado. Una vez que el papel se ha quemado totalmente se determina nuevamente la masa del sistema lo que nos dará exactamente el mismo valor que antes. La conclusión lógica es que la masa se conserva. El segundo experimento del que hablamos es básicamente el mismo pero con la diferencia que el recipiente no es cerrado una vez que comienza la combustión del papel. El resultado que obtendremos será que la masa ha disminuido. La conclusión lógica sería que la masa no se ha conservado. Sin embargo se debe tener en cuenta que el sistema utilizado en este segundo experimento es un sistema abierto y por lo tanto hemos permitido que algunos productos (gases) de la reacción se escapen del sistema y obtengamos una reducción de peso. Si nos basamos en nuestro conocimiento químico podremos verificar que aún en el sistema abierto la masa se conserva pues sumaremos a la masa del residuo la de los productos que han escapado del sistema.

1.3. Cuerpos puros y sustancias

Actualmente se acepta que un cuerpo puro es la menor porción de materia con propiedades definidas. Esta menor porción de materia no es otra cosa que el *átomo*. Cualquier sustancia está formada por la combinación de átomos de distintos elementos y es posible definirla como la menor porción de materia al estado libre con propiedades bien definidas. Toda sustancia es posible de ser descompuesta en los elementos que la constituyen. Actualmente se conocen más de 118 elementos diferentes que, a través de sus combinaciones, originan los millones de compuestos conocidos.

Con el progreso de la ciencia en general y el de la Química en particular, se hizo cada vez más evidente que las sustancias puras con propiedades bien definidas estaban a su vez compuestas por otras. Por ejemplo, los cristales de sulfato de cobre de color azul pueden convertirse en un sólido de color blanco al eliminar el agua que contienen por calentamiento. El sulfato de cobre hidratado es una sustancia con propiedades bien definidas lo mismo que el sulfato de cobre anhidro y el agua. Experimentos de este tipo llevaron a pensar que debían existir sustancias que no pudieran ser descompuestas. A lo largo de la historia del desarrollo científico se propusieron distintas definiciones de cuerpo puro o sustancia elemental. En general todas revelaban el grado de conocimiento de la estructura de la materia que se tenía en ese momento y no resultaban correctas.

1.4. Fases, sistemas homogéneos y heterogéneos

Denominamos *fase* a toda porción de un sistema que tiene propiedades físicas y químicas constantes. Una fase está separada de otra por una superficie límite definida denominada *interfaz*.

Un sistema en el que se puede distinguir una sola fase se denomina *sistema homogéneo*; por oposición, un sistema formado por más de una fase es un *sistema heterogéneo*.

Analizaremos algunos ejemplos para aclarar estas definiciones. Hielo, agua líquida y agua vapor contenidos en un recipiente constituyen un ejemplo de tres fases, sólida, líquida y gaseosa. Cada una está separada de las demás por superficies límite o interfases. También se verifica que cada fase en sí misma es homogénea. Un recipiente cerrado que contiene un líquido y no está lleno completamente es un ejemplo de un sistema heterogéneo compuesto por dos fases: líquida y gaseosa. El granito es un ejemplo de un sistema (heterogéneo) sólido que está compuesto por varias fases: cuarzo, mica y feldespato.

Ya hemos mostrado la importancia de saber el tipo de sistema que estamos utilizando, en cuanto a su capacidad para intercambiar materia y energía con el exterior, al estudiar los procesos fisicoquímicos. Resulta también muy importante conocer el tipo de sistema de acuerdo al número de fases que lo componen.

1.5. Mezclas

El mundo que nos rodea es una sustancia pura sino que en realidad está formado por un conjunto de sustancias que se encuentran en los distintos estados físicos o estados de agregación en los que se presenta la materia en la naturaleza. Existen muy variados tipos de formas en que este conjunto de sustancias está presente en la naturaleza. A esos tipos de formas se las denomina *mezclas*. Las mezclas, al igual que los sistemas, pueden ser homogéneas o heterogéneas. Por ejemplo un recipiente que contiene agua y arena constituye una mezcla de un sólido con un líquido. Esta mezcla es además heterogénea. Hay mezclas que son homogéneas y se denominan *soluciones* de las que nos ocuparemos en el punto siguiente.

Una mezcla heterogénea siempre puede descomponerse, mediante el proceso adecuado, en mezclas homogéneas. Los procesos necesarios para descomponer una mezcla heterogénea son siempre de carácter físico. Entre estos procesos podemos mencionar: filtración, evaporación, decantación, destilación, etc.

Por ejemplo, para separar la mezcla de agua y arena se puede pasar dicha mezcla a través de un filtro y separar de esta manera el agua de la arena. También es posible lograr el mismo resultado permitiendo que el agua se evapore si es que no estamos interesados en recuperar el agua. Una mezcla de agua y aceite es posible de ser separada por decantación. En efecto, si no se agita el sistema, al cabo de un tiempo el agua y el aceite se separan formando dos fases (el aceite es menos denso que el agua por lo que forma la capa superior). Si se vuelca con cuidado el contenido del recipiente es posible separar el aceite del agua; esta operación se denomina *decantación*. El mismo resultado puede obtenerse utilizando un proceso un poco más complicado denominado destilación el que será estudiado en detalle en un capítulo posterior.

Como se puede apreciar de los ejemplos mostrados, los procesos empleados para lograr la separación de los componentes del sistema no alteran las propiedades de la materia por lo que se los considera procesos físicos.

1.6. Soluciones

Las soluciones son mezclas homogéneas y están compuestas por lo menos por dos sustancias.

Las soluciones pueden estar formadas por cualquier conjunto de gases, sólidos y líquidos. La atmósfera terrestre es un ejemplo de una solución gaseosa pues está compuesta mayoritariamente por nitrógeno y oxígeno y un conjunto de otros gases en menor proporción. Las infusiones como té y café son ejemplos de soluciones líquidas, mientras que las aleaciones de distintos metales son ejemplos de soluciones sólidas.

El principal problema que se presenta en la separación de una solución en sus componentes comienza con la misma identificación de dichos componentes. Recordemos que el sistema es homogéneo y por lo tanto no es posible notar ninguna irregularidad en las propiedades del sistema.

Los métodos para separar los componentes de una solución se basan las diferentes propiedades de las sustancias que constituyen la mezcla. Cuanto más diferentes sean las propiedades de las sustancias más simple será su separación. Por ejemplo, el agua de mar es una solución de sales en agua y para separarlas se puede utilizar la evaporación de manera que en el recipiente quedan dichas sales como residuo sólido.

Los componentes de una solución, formada por dos o más líquidos miscibles (que se mezclan), se pueden separar por *destilación* aprovechando las distintas temperaturas de ebullición de los líquidos que forman el sistema.

Para separar los sólidos de una solución líquida puede recurrirse al método de *crystalización* que estudiaremos en el *Capítulo 11*.

1.7. Elementos, símbolos

La definición actual de elemento puede decirse que fue dada por Boyle (1627 - 1691) para quién un elemento es cualquier sustancia que no puede ser descompuesta en otras más simples.

Cada elemento recibe un nombre cuyo origen, en muchos casos, se remonta a la época de la alquimia. Existen en la naturaleza o han sido sintetizados por el hombre unos 118 elementos aunque este número cambia continuamente pues se siguen obteniendo nuevos elementos en los laboratorios de experimentación.

En lugar de emplear los nombres de los elementos para simplificar la escritura de las fórmulas de los compuestos y reacciones químicas no se emplean los nombres de los elementos sino símbolos que los representan y que están, en la actualidad, ligados al nombre del elemento. En general estos símbolos están formados por una o dos letras (la primera letra mayúscula y la segunda minúscula). Por ejemplo, el símbolo para el hidrógeno es H y para el cloro es Cl.

La lista completa de los elementos, sus respectivos símbolos y otras propiedades se ordenan en la Tabla Periódica de los elementos de la que nos ocuparemos más adelante.

Preguntas y Problemas

P-1. Clasifique a cada una de las siguientes especies como sustancia pura o mezcla. En caso de ser una mezcla indique si la misma es homogénea o heterogénea.

a) dióxido de silicio; b) nafta; c) moneda de oro puro; d) bronce; e) aire.

P-2. Clasifique las siguientes propiedades de una sustancia como física o química.
a) color; b) punto de fusión; c) reactividad con el agua; d) punto de ebullición; e) estado de agregación; f) densidad; g) conductividad eléctrica; h) estabilidad de un material.

P-3. Clasifique cada uno de los siguientes como elemento, compuesto o mezcla.
a) diamante; b) amoníaco; c) cristales de yodo; d) salmuera; e) cloruro de magnesio.

P-4. Escriba el símbolo químico de cada uno de los siguientes elementos: boro, litio, potasio, carbono, cromo, fósforo, neón, plata, tungsteno y antimonio.

P-5. Escriba el nombre de cada uno de los siguientes elementos: Si; Be; F; Na; Hg; Au; Ar; As y Pb.

P-6. Escriba una definición de los siguientes términos y de un ejemplo de cada uno.
a) sustancia; b) mezcla; c) elemento; d) compuesto.

P-7. Indique cuáles de los siguientes sistemas son heterogéneos y cuáles son homogéneos. a) Mezcla de agua, hielo y vapor de agua; b) agua saturada con azúcar; c) aleación de cobre y cinc; d) acero; e) agua gasificada (soda).

P-8. Explique la diferencia que hay entre una propiedad extensiva y una intensiva.

P-9. ¿Cuáles de las siguientes propiedades son intensivas y cuáles extensivas?
a) densidad; b) color; c) volumen; d) facilidad de corrosión; e) reactividad química; f) conductividad eléctrica.

P-10. Explique como puede separar los componentes de las siguientes mezclas.
a) aceite y vinagre; b) café; c) agua y arena; d) alcohol y agua; e) leche y azúcar.

Los protagonistas

Antoine-Laurent Lavoisier (1743 - 1794)



A. Lavoisier y su esposa Anne Marie en una pintura de David, maestro de dibujo de Anne.

Hijo de un acaudalado abogado parisino, Lavoisier obtuvo su título de abogado de acuerdo con los deseos de su familia. Su interés real, sin embargo, era la ciencia a la que abrazó con pasión al mismo tiempo que llevaba una vida pública muy activa. Debido a sus primeros trabajos en geología fue elegido en 1768, a la edad de 25 años, miembro de la Academia de Ciencias de Francia, la sociedad científica más prestigiosa del mundo en esos momentos. En el mismo año se incorporó a la Ferme Générale, la corporación privada encargada de recolectar impuestos para la Corona. Pocos años después se casó con Marie Anne Pierrette Paulze que tenía 14 años en esos momentos. Marie rápidamente se preparó para ser la esposa de un científico estudiando inglés para traducir los trabajos de los científicos ingleses de la época; también aprendió dibujo para ilustrar los trabajos de su esposo.

En 1775 fue nombrado comisionado de la Real Administración de las Fábricas de Pólvora y Nitratos donde, luego de equipar un laboratorio con los adelantos más modernos de la época, atrajo la atención de toda Europa que deseaba aprender más sobre la Revolución Química que allí se desarrollaba. Como resultado de sus trabajos perfeccionó la calidad y los métodos de producción de la pólvora. Característico de los experimentos de Lavoisier era su cuidado por la

determinación sistemática de los pesos de reactivos y productos involucrados en las reacciones químicas. Al analizar sus experimentos dedujo que la materia, identificada por su peso, se debía conservar en las reacciones químicas. Entre sus contribuciones más importantes se pueden mencionar la comprensión de que los procesos de la combustión y respiración eran causados por reacciones químicas con la parte del aire que él denominó oxígeno. Otra conclusión importante de sus trabajos fue que el agua estaba compuesta por oxígeno e hidrógeno. Su costumbre de dar nombres a los compuestos, algunos de los cuales aún se utilizan, fue un medio importante de adelantar la Revolución Química porque detrás de estos términos se expresaba una teoría. En el caso del oxígeno, término que deriva del griego y significa formador de ácidos, Lavoisier expresó su teoría de que el oxígeno era el principio acidificante de las sustancias. Él consideró 33 sustancias como elementos según su definición de elemento que era toda sustancia que no podía ser descompuesta en sustancias más simples.

Irónicamente, y aunque Lavoisier se oponía a la teoría del flogisto, entre sus 33 elementos se encontraba el calórico, la sustancia sin peso que representaba al calor y posiblemente a la luz, que agregado a otras sustancias provocaba que éstas se expandieran. Para dar mayor difusión a sus

ideas en 1789 publicó el libro *Traité élémentaire de chimie* y fundó la revista científica *Annals de Chimie* donde se publicaron, casi exclusivamente, trabajos científicos sobre la nueva Química.

Como político liberal, tomó parte activa en los eventos que llevaron a la Revolución Francesa y en sus primeros años confeccionó planes y reportes solicitando muchas reformas que incluían

la implementación del sistema métrico de pesos y medidas. A pesar de su eminencia y grandes contribuciones a la ciencia y a Francia, en 1794 fue guillotinado. Cuenta la historia que el eminente matemático Joseph Louis Lagrange dijo al respecto: "Solamente les tomó a ellos un instante cortar esta cabeza, y probablemente ni en cien años se producirá otra igual".

Capítulo 2

Ecuación química y balance de materia

2.1. Teoría atómico-molecular de Dalton

En el capítulo anterior se hizo mención a los elementos sin intentar dar mayores explicaciones. Inmediatamente surgen una serie de preguntas tales como: ¿Porqué un elemento es distinto a otro? ¿Cómo se encuentran en la naturaleza al estado libre? ¿Cómo se forman los compuestos? ¿Qué es un compuesto químico?

Las respuestas a todas estas preguntas requieren la elaboración de algún modelo o teoría que explique cómo está formada la materia y que al mismo tiempo describa perfectamente cómo es un elemento.

El primer intento científico para contestar esas preguntas se puede adjudicar al químico inglés John Dalton (1766 - 1844). El objetivo principal de Dalton fue elaborar una teoría que le permitiera explicar una serie de observaciones experimentales que él y otros químicos habían realizado sobre los sistemas materiales.

La teoría de Dalton se basa en los siguientes postulados:

1. La materia está compuesta por partículas indivisibles llamadas átomos.
2. Todos los átomos de un elemento tienen las mismas propiedades.
3. Una reacción química implica un reordenamiento de átomos.
4. El tamaño de los átomos es muy pequeño y durante una reacción química su número no cambia, es decir que no son creados ni destruidos.

La teoría de Dalton proporciona una imagen conceptual sobre la constitución de la materia. En esta teoría los átomos son las unidades fundamentales sobre la base de las cuales se construye toda la materia. La conclusión más importante que se deriva de la teoría es que, en los compuestos químicos, los elementos se combinan en arreglos definidos. La teoría de Dalton explica algunas leyes empíricas simples que eran conocidas en la época y que se verán a continuación.

2.2. Relaciones cuantitativas en los cambios químicos

La primera ley empírica que se explica con la teoría de Dalton es la ley de conservación de la masa (*Capítulo 1*). Esta ley es una consecuencia directa de la primera hipótesis de su teoría. En efecto, si los átomos no son divisibles, los mismos no pueden ser creados o destruidos en el curso de una reacción química.

La teoría de Dalton también explica que cuando dos o más elementos se combinan para formar un compuesto, éste encierra un arreglo definido de átomos. Esto constituye otra ley empírica conocida como la *ley de composición constante*. Por ejemplo lo que se conoce como agua es un conjunto de moléculas formada por la misma clase de átomos en una relación constante.

La teoría de Dalton también explica la *ley de las proporciones múltiples*. Según esta ley si dos elementos X e Y se combinan para formar un compuesto la relación de masa de X a la masa de Y es un número entero y sencillo. Por ejemplo, dos sustancias formadas por los mismos elementos: agua y peróxido de hidrógeno (agua oxigenada). La formación del agua comprende 8 g de oxígeno y 1 g de hidrógeno, mientras que la del peróxido de hidrógeno requiere 16 g de oxígeno y 1 g de hidrógeno. En otras palabras, la relación de la masa de oxígeno a la de hidrógeno es siempre 2:1. Siendo que los átomos de un elemento son todos iguales, se puede concluir que, por átomo de hidrógeno, el peróxido de hidrógeno contiene el doble de átomos de oxígeno que el agua.

Otro ejemplo es el del monóxido y el dióxido de carbono. Para la formación del monóxido de carbono (CO) 1.33 g de oxígeno se combinan con 1.00 g de carbono; y para la formación del dióxido de carbono (CO₂), 2.66 g de oxígeno se combinan con 1.00 g de carbono, de manera que la relación de masas es:

$$r = \frac{m_{\text{O}/\text{CO}_2}}{m_{\text{O}/\text{CO}}} = \frac{2.66}{1.33} = \frac{2}{1}$$

es decir, que el dióxido de carbono tiene el doble de átomos de oxígeno por átomo de carbono que en el monóxido de carbono.

2.3. Masa atómica

La teoría de Dalton permitió determinar la masa de los átomos magnitud prevista por la teoría.

A pesar que los científicos del siglo XIX no poseían mucha información con respecto a la estructura de los átomos, sabían de sus distintas masas. Así se encontraron que 100 g de agua contenían 11.1 g de hidrógeno y 88.9 g de oxígeno. Por lo tanto, el agua contenía 8 veces más oxígeno que hidrógeno ($88.9/11.1 = 8$). Una vez que se descubrió que el agua estaba compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, la conclusión lógica es que la masa del átomo de oxígeno es unas 16 veces mayor que la del hidrógeno. Como se encontró que el hidrógeno era el elemento más liviano se le

asignó el peso (o masa) unitaria. Los pesos atómicos del resto de los elementos se definieron por comparación con el del hidrógeno. Así la masa atómica relativo del oxígeno resulta 16. Estas masas atómicas, por ser relativos, no tienen unidades.

Otro ejemplo lo brinda un compuesto de carbono y oxígeno para cuya formación se encontró que 3 g de carbono se combinan con 4 g de oxígeno. Por lo tanto, el oxígeno constituye 4/3 de la masa del compuesto con respecto al carbono. Si la sustancia está formada por un átomo de carbono y uno de oxígeno, esto significa que el átomo de oxígeno es 4/3 veces más pesado que uno de carbono.

Como puede apreciarse, toda esta argumentación descansa sobre una suposición clave y es que se conoce la cantidad de átomos que forman cada sustancia. Por lo tanto, para poder construir una escala de masas atómicas relativas era necesario conocer las fórmulas de los distintos compuestos. Las dificultades encontradas para establecer estas fórmulas hicieron que se tardaran unos 60 años, después de enunciada la ley, para resolver la cuestión.

Más adelante la referencia del hidrógeno se reemplazó por el oxígeno ($m_o = 16$) y más recientemente por el carbono ($m_c = 12$) siendo esta última la que se utiliza en la actualidad.

En base a la doceava parte de la masa del átomo de carbono, como unidad, es posible desarrollar una escala de *pesos atómicos relativos*, y a la unidad se la denomina unidad de masa atómica o *uma*. Esta unidad se define como la doceava parte (1/12) de la masa del isótopo 12 del carbono. De modo que si la masa de un átomo de carbono es $m^{12}_C = 1.992 \cdot 10^{-23}$ g, la unidad de masa atómica $uma = 1.66 \cdot 10^{-24}$ g. Esta escala se utiliza de la misma manera en que la escala métrica, referida al metro, la escala de temperatura, referida al grado centígrado, etc.. Según ésta escala la masa del átomo de hidrógeno resulta ser 1.00797 uma y la del átomo de silicio es 28.086 uma. De la misma forma la masa atómica relativa del cloro es 35.46 lo que indica que este átomo es aproximadamente 35 veces más pesado que la unidad de masa. De la misma manera resulta que la masa del átomo de carbono es unas 12 veces mayor que la del átomo de hidrógeno.

Aquí aparece el término isótopo que no está contemplado en los postulados de la teoría de Dalton, según el cual todos los átomos de un mismo elemento son iguales en masa. En efecto, en los años posteriores a Dalton se descubrió que átomos de un mismo elemento pueden tener masas diferentes. Átomos de un mismo elemento con masas diferentes se denominan *isótopos*.

Debido a la existencia de los isótopos, las masas atómicas de la Tabla Periódica son valores promedios de todos los isótopos estables de cada elemento. En la *Tabla 2.1* se muestran como ejemplos el cloro y el silicio.

La masa atómica promedio se calcula utilizando la ecuación:

$$MA = \sum_i (MA)_i A_i \quad (1)$$

donde MA es la masa atómica promedio del elemento cuyos isótopos tienen masas $(MA)_i$ y cada uno de ellos tiene una abundancia A_i . Al aplicar la ecuación anterior se obtiene para los elementos cloro y silicio los pesos 35.46 y 28.09 una respectivamente que figuran en la Tabla Periódica.

Isótopo	masa atómica en una	% de abundancia
^{35}Cl	34.96900	78
^{37}Cl	36.96600	22
^{28}Si	27.97693	92.23
^{29}Si	28.97649	4.68
^{30}Si	29.97376	3.09

Tabla 2.1: Masas atómicas y abundancias porcentuales de algunos isótopos

2.4. Molécula y fórmulas de compuestos

En la naturaleza y en las condiciones de nuestro medio la mayoría de los elementos se encuentran asociados formando compuestos químicos (materia).

La menor porción de materia con propiedades definidas al estado libre es la *molécula*. Una molécula está formada por la asociación de átomos en número muy variable entre 1 (gases nobles) y varios miles (polímeros, etc.).

Las moléculas constituidas por solo un átomo son las *moléculas monoatómicas*, como es el caso de los gases nobles (He, Ar, Kr, Ne, Xe y Rn); y las moléculas formadas por miles de átomos, *moléculas poliatómicas*, como son las proteínas. Entre ambos extremos hay moléculas más o menos complejas. Por ejemplo, *moléculas diatómicas* que están constituidas por dos átomos que pueden ser del mismo elemento (O_2 , N_2 , F_2 , etc.) o de distintos elementos (HCl, CO, NO, etc.). Como ejemplo de moléculas triatómicas se pueden mencionar al ozono (O_3), el agua (H_2O), dióxido de nitrógeno (NO_2), etc. Cuando la molécula tiene cuatro o más átomos se la incluye en la categoría de molécula poliatómica.

Las moléculas se representan con las fórmulas que indican el tipo y número de átomos que las conforman. El establecimiento de las fórmulas de las distintas sustancias fue un trabajo arduo y que demandó los esfuerzos de muchos químicos durante un tiempo relativamente largo.

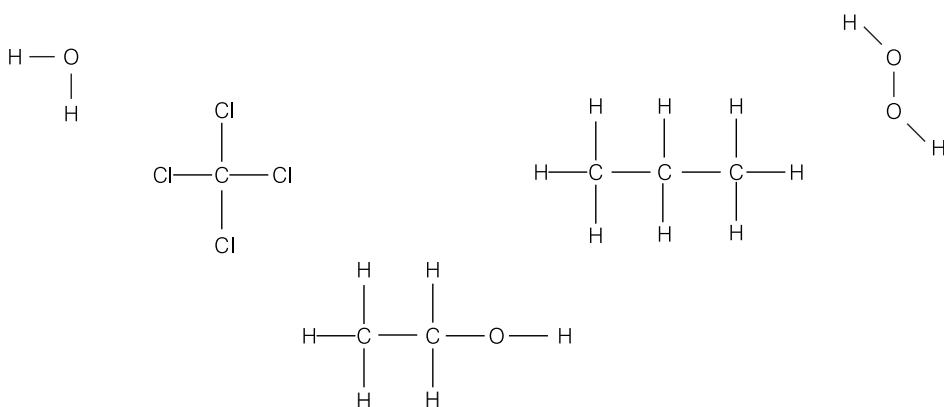
La fórmula de un compuesto tiene significados cuantitativos muy importantes. Por un lado indica que un determinado compuesto o sustancia, por ejemplo agua cuya fórmula es H_2O , está compuesta siempre por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Esto no es otra cosa que el enunciado de otra de las leyes de la Química que se conoce como *Ley de la Composición Constante*.

La fórmula de cualquier compuesto se escribe utilizando los símbolos de los elementos que lo componen y con subíndices se expresa la cantidad de cada tipo de átomo presente.

Si solamente hay un átomo de un dado elemento, el subíndice que le corresponde, uno, se omite. Dado que los átomos son la menor porción de un elemento, los subíndices que aparecen en las fórmulas son siempre números enteros. Los subíndices utilizados deben ser lo más pequeños posibles. Es decir, una fórmula como: C_2O_2 no es correcta pues los subíndices pueden simplificarse con lo que la fórmula correcta es CO. Nótese que en ambos casos la relación de un átomo de carbono por cada átomo de oxígeno se mantiene.

Las fórmulas de los compuestos pueden escribirse de distintas formas, hasta ahora hemos utilizado una forma denominada fórmula química. Este tipo de fórmula solamente indica la calidad y cantidad de átomos que forman una dada molécula pero no da información referida a qué átomo está unido a cuál. Las *fórmulas estructurales* proveen esta información. En este tipo de fórmulas las uniones entre los distintos átomos se representan con una línea que los une. Como ejemplo a continuación se muestran las fórmulas estructurales para el agua (H_2O), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), tetracloruro de carbono (CCl_4), propano (C_3H_8) y etanol (C_2H_5OH).

Estas fórmulas brindan mayor información que la fórmula química pues indican las uniones entre los distintos átomos.



Existen otros tipos de fórmulas que derivan directamente de la fórmula estructural. En ellas se representan los átomos como esferas y se respetan los ángulos que forman los enlaces. En otras palabras, estas fórmulas informan además la disposición de los átomos en el espacio. En la *Figura 1a* se ha representado a la molécula de agua utilizando la fórmula conocida como de "esferas y palitos"; mientras que en la *Figura 1b* se representa a la molécula de agua mediante esferas de distintos tamaños para cada tipo de átomo y a este tipo de fórmulas se las llama "condensadas".

El uso de uno u otro tipo de fórmula depende de la información que se desee transmitir o la propiedad que se quiera discutir de una molécula.



Figura 1a: Fórmula del agua según la fórmula de “esferas y palitos”

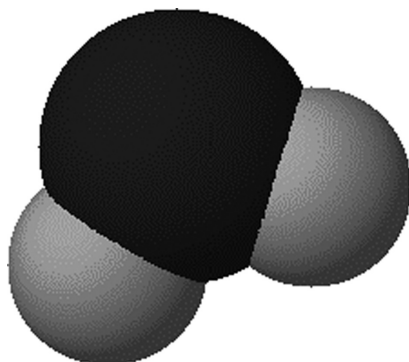


Figura 1b: Fórmula del agua según la fórmula “condensada”.

2.5. Concepto de mol

Dado que la Química trabaja con átomos y moléculas y éstas son entidades muy pequeñas es necesario definir una unidad de cantidad de materia que esté de acuerdo con las necesidades del químico pues, por más pequeña que sea la porción de materia, el número de átomos o moléculas contenidas en ella es enorme y por lo tanto, muy poco práctico expresar dichas cantidades en las unidades habituales.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada cuya sigla en inglés es IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ha elaborado una definición de cantidad de materia que se conoce como *mol*. Mol es la cantidad de materia que contiene un número de partículas igual al número de Avogadro. En honor al químico italiano Amadeo Avogadro este número se llama número de Avogadro y es igual a $6.023 \cdot 10^{23}$ partículas.

Para tener una idea más clara de la magnitud de este número imaginemos que en la lotería se gana una cantidad de pesos igual el número de Avogadro y que gastamos el premio a razón de mil millones de pesos por segundo (10^9 \$/s). Aún con este despilfarro se necesitarían 19 millones de años para gastar todo el premio.

En Química, el mol es utilizado como una unidad práctica. Se lo define como la cantidad de átomos contenidos en 12 g del isótopo 12 del carbono (^{12}C).

Según esta definición práctica de mol, en 12 g de ^{12}C hay exactamente $6.023 \cdot 10^{23}$ (el número de Avogadro) de átomos de carbono. De aquí se deduce, mediante una regla de tres simple, que la masa de un átomo de carbono es $1.992 \cdot 10^{-23}$ g.

El término mol abarca tanto a un mol de átomos (átomo-gramo), o moléculas (molécula-gramo). La masa de una molécula es la suma de las masas de los átomos que la componen. Así por ejemplo, la molécula de agua que está compuesta por 2 átomos de hidrógeno y uno de oxígeno tendrá una *masa molecular* dado por:

$$MM(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times MA(\text{H}) + MA(\text{O}) = 2 \times 1 \text{ uma} + 16 \text{ uma} = 18 \text{ uma} \quad (2)$$

De la misma forma, la masa molecular del SiO_2 resulta 60 uma. El lector debe notar que en general se redondean las masas atómicas al primer decimal por comodidad. Si se requiere hacer un cálculo preciso se tendrán en cuenta todas las cifras significativas que sean necesarias.

Una propiedad interesante de las masas atómicas o moleculares expresado en uma es que si se reemplaza la unidad uma por gramo se obtiene la masa de un mol de átomos o de moléculas. Esto es consecuencia directa de las definiciones dadas antes. Por ejemplo, sabiendo que la molécula de agua tiene una masa de 18 uma y que en un mol hay el número de Avogadro de moléculas y conociendo la masa de la uma, podemos escribir:

$$\begin{aligned} 1 \text{ uma} & \quad \text{_____} \quad 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g} \\ 18 \text{ uma} & \quad \text{_____} \quad \times = 18 \text{ uma} \times 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g/uma} = 2.998 \cdot 10^{-23} \text{ g} \\ \\ 1 \text{ molécula} & \quad \text{_____} \quad 2.998 \cdot 10^{-23} \text{ g} \\ 6.023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} & \quad \text{_____} \quad \times = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \times 2.998 \cdot 10^{-23} \text{ g/molécula} \\ & \quad \quad \quad = 18 \text{ g} \end{aligned}$$

De todas las unidades posibles para expresar la masa de un mol de átomos o de moléculas, la más utilizada es g/mol. De esta forma la masa molecular del CO_2 resulta 44 g/mol.

Resumiendo, las masas molares de átomos o moléculas son simplemente la masa de un átomo o molécula multiplicada por el número de Avogadro. De esta forma se calcula en forma directa la cantidad de átomos o moléculas contenidos en una dada masa de una sustancia pura y expresar dicha masa en moles.

2.6. Fórmulas químicas

Con todos los conceptos que se han desarrollado hasta el momento es posible determinar la fórmula de un compuesto. Para ello se deben seguir dos etapas, primero es necesari-

rio determinar la *fórmula empírica* del compuesto y luego determinar su *fórmula molecular*.

La *fórmula empírica* de un compuesto es la *fórmula mínima* que indica las cantidades relativas de cada elemento presentes en el compuesto. Por ejemplo, la *fórmula empírica* de la glucosa, CH_2O , indica que la misma está compuesta por carbono, hidrógeno y oxígeno en la proporción 1:2:1. También sabemos que esta proporción se mantiene independientemente del tamaño de la muestra de glucosa que se tome.

La *fórmula molecular* indica el número real de átomos de cada elemento presentes en la molécula. En el caso de la glucosa, la *fórmula molecular* es $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, lo que significa que la molécula está compuesta por 6 átomos de carbono, 12 de hidrógeno y 6 de oxígeno; obviamente la proporción 1:2:1 se mantiene.

Para establecer la *fórmula empírica* de un compuesto se empieza por determinar la masa de cada elemento presente en el compuesto. Esta información se denomina *composición centesimal* o porcentual del compuesto. Para calcular la contribución de cada elemento se aplica la relación:

$$\%m_i = \frac{m_i}{m_m} 100\% \quad (3)$$

donde $\%m_i$ es el porcentaje del elemento i ; m_i es la masa del elemento i en la muestra cuya masa es m_m . Como ejemplo podemos analizar el caso de la vitamina C. Una muestra de 8 g de este compuesto contiene 3.27 g de carbono (C); 0.366 g de hidrógeno (H) y 4.36 g de oxígeno (O). Por lo tanto, con la ecuación anterior, se obtienen los siguientes porcentajes: C = 40.9%; H = 4.58% y O = 54.4%, es decir que, en 100 g del compuesto hay 40.9 g de C; 4.58 g de H y 54.4 g de O. Estas masas se convierten en número de moles usando la relación:

$$n_i = \frac{m_i}{MA_i} \quad (4)$$

donde n_i es el número de moles del elemento i ; m_i es su masa en la muestra y MA_i es su masa atómica. De esta forma se obtienen 3.41 mol de C; 4.54 mol de H y 3.41 mol de O. Entonces la *fórmula* de la vitamina C sería $\text{C}_{3.41}\text{H}_{4.54}\text{O}_{3.41}$. Sin embargo, para evitar utilizar subíndices fraccionarios se toma el menor de todos ellos como divisor de todos los subíndices. En nuestro caso este número es 3.41, y al dividir todos por él se obtiene la relación 1.00:1.33:1.00, que todavía muestra un número no entero. Se busca por lo tanto, un factor que los convierta a todos en números enteros. En este caso, el factor es 1.33, aproximadamente igual a 4/3. Por lo tanto si se multiplica toda la relación por 3 la relación resultante es: 3:4:3. Finalmente, se puede escribir la *fórmula empírica* de la vitamina C como $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$.

Una vez que se conoce la *fórmula empírica* de un compuesto es posible determinar la *fórmula molecular* del mismo. La *fórmula molecular* es la *fórmula* que nos interesa pues es la que indica el número real de átomos de cada elemento que componen una determinada sustancia.

Hasta el momento sabemos cuál es la fórmula empírica de la vitamina C, sin embargo la misma fórmula empírica puede obtenerse si la fórmula molecular del compuesto es cualquier múltiplo de ella. De hecho, las fórmulas $C_3H_4O_3$; $C_6H_8O_6$; $C_{18}H_{24}O_{18}$; responden a la misma composición centesimal y por lo tanto darán las mismas fórmulas empíricas. La solución para este inconveniente está dada por el conocimiento de la masa molar del compuesto, que en este caso es 176.14 g/mol. Lo que se debe calcular ahora es cuántas fórmulas empíricas se necesitan para alcanzar la masa molecular observada del compuesto, para ello se divide la masa molecular observado por la masa de la fórmula mínima. En este caso el resultado es 2 lo que significa que la molécula de la vitamina C contiene dos veces la fórmula empírica y la fórmula molecular resultante es $C_6H_8O_6$.

2.7. Nomenclatura

Una vez que hemos aprendido a escribir las fórmulas de los compuestos y cómo se determinan dichas fórmulas es necesario ser capaces de nombrar dichos compuestos. Para asignar el nombre a un compuesto es necesario que este nombre cumpla con al menos tres requisitos básicos. El primero es que el nombre sea único de manera que no haya otro compuesto con el mismo nombre. El nombre elegido debe ser práctico, es decir, lo más simple posible y en tercer lugar, aunque no menos importante, el nombre asignado debe permitir reconstruir la fórmula molecular del compuesto al que designa.

En los comienzos de la Química los compuestos eran nombrados por sus descubridores y los nombres asignados respondían a la lógica del investigador. Así por ejemplo, se conocía al aceite de vitriolo (ácido sulfúrico); al agua fuerte (ácido nítrico); ácido muriático (ácido clorhídrico) y el agua regia (mezcla de los ácidos nítrico y clorhídrico). Como puede apreciarse estos nombres solamente cumplen con el primer requisito de los enunciados.

La nomenclatura se fue complicando a medida que el número de compuestos conocidos iba aumentando. Finalmente, la IUPAC elaboró un conjunto de reglas para asignar un nombre a cada compuesto que cumple con las condiciones mencionadas,. A este conjunto de reglas se lo denomina reglas o *sistema de nomenclatura*.

El sistema de nomenclatura genera lo que se denomina nombre sistemático de los compuestos. Sin embargo, debido a que muchos nombres de compuestos estaban muy arraigados en el uso común, algunos fueron retenidos aunque obviamente existe un nombre sistemático para el compuesto. De esta forma nombres como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, permanganato de potasio, benceno, etc. aún se utilizan.

A las ventajas obvias de la adopción de un sistema de nomenclatura se debe agregar una más que resulta bastante importante y es que no es necesario memorizar las fórmulas de los compuestos y sus nombres, basta conocer el nombre sistemático y las reglas para reconstruir la fórmula del compuesto.

Antes de enunciar las reglas de nomenclatura se debe señalar que en la naturaleza existen moléculas que no tienen carga eléctrica residual denominadas neutras y agrupaciones de átomos que tienen una carga eléctrica residual que se conocen como iones. Los iones pueden tener carga positiva en cuyo caso se denominan cationes o pueden tener carga negativa por lo que se denominan aniones. Los iones pueden estar formados por uno o más átomos.

2.7.1. Nombre de los cationes

Los cationes formados por un solo átomo (cationes monoatómicos) reciben el mismo nombre del elemento precedido de la palabra ion. Por ejemplo, Na^+ es el ion sodio o el Mg^{2+} es el ion magnesio. Si el elemento puede formar más de un ion se debe utilizar el denominado *número de Stock* para distinguirlos. El número de Stock es un número romano igual a la carga del catión y se agrega al final del nombre entre paréntesis. Por ejemplo, el cobre puede producir los iones Cu^+ y Cu^{2+} ; el primero es el ion cobre (I) y el segundo el ion cobre (II). De la misma forma los iones del hierro, Fe^{2+} e Fe^{3+} reciben los nombres ion hierro (II) e ion hierro (III).

En uno de los sistemas antiguos de nomenclatura aún en uso no se utilizaban los números de Stock sino que se agregaban a los nombres de los elementos los sufijos *oso* o *ico* según se tratara de la carga menor o de la mayor. De esta forma el ion hierro (II) es el ion ferroso y el ion hierro (III) es el ion férrico. En la *Tabla 2.2* se comparan los nombres de algunos cationes.

Elemento	Catión	Nombre antiguo	Nombre sistemático
Cobalto	Co^{2+}	ion cobaltoso	ion cobalto (II)
	Co^{3+}	ion cobáltico	ion cobalto (III)
Plomo	Pb^{2+}	ion plumboso	ion plomo (II)
	Pb^{4+}	ion plúmbico	ion plomo (IV)
Manganeso	Mn^{2+}	ion manganeso	ion manganeso (II)
	Mn^{3+}	ion mangánico	ion manganeso (III)
Estaño	Sn^{2+}	ion estannoso	ion estaño (II)
	Sn^{4+}	ion estánnico	ion estaño (IV)

Tabla 2.2: Ejemplos de nombres de cationes monoatómicos

Existen algunos cationes poliatómicos que reciben nombres no sistemáticos como el ion amonio (NH_4^+). Al catión del elemento hidrógeno (H^+) se lo denomina catión hidrógeno, pero también es muy común darle el nombre “protón”.

2.7.2. Nombre de los aniones

Los nombres de los aniones monoatómicos se forman agregando al nombre del elemento el sufijo *uro*. No es necesario indicar la carga del anión pues la mayoría de los elementos que forman aniones solamente forman uno solo. Todos los aniones que forman los elementos denominados halógenos reciben el nombre genérico de iones haluro o halogenuro; de esta forma el F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻ se nombran como iones fluoruro; cloruro; bromuro y yoduro.

Para los aniones poliatómicos si bien la nomenclatura sistemática es preferible, el uso de la nomenclatura antigua está tan arraigado que su reemplazo parece imposible por lo que comenzaremos por explicar esta última.

Los nombres de los aniones que contienen oxígeno, oxoaniones, se forman agregando el sufijo *ato* al nombre del elemento que no es oxígeno en el anión. De esta forma el ion CO₃²⁻ se denomina ion carbonato; el SO₄²⁻ es el ion sulfato.

En el caso en que el elemento pueda formar más de un oxoanión se construye el nombre agregando el sufijo *ato* al que mayor cantidad de oxígeno tiene y el sufijo *ito* al que tiene menor cantidad. De esta forma el nitrógeno puede producir los aniones NO₂⁻ y NO₃⁻; los que reciben los nombres de ion nitrito e ion nitrato respectivamente.

En algunos casos el elemento es capaz de formar más de dos oxoaniones como en el caso del cloro por lo que es necesario agregar prefijos al nombre del elemento. El cloro puede formar los siguiente oxoaniones: ClO⁻; ClO₂⁻; ClO₃⁻ y ClO₄⁻. A los que tienen menor cantidad de oxígeno se los nombra agregando el sufijo *ito* al nombre del elemento y para distinguir entre ellos al de menor contenido en oxígeno se le agrega el prefijo *hipo*. Con los de mayor contenido en oxígeno se agrega el sufijo *ato* y para distinguir entre ellos al de mayor contenido se le agrega el prefijo *per*. De esta forma los nombres, en el orden en que aparecen más arriba, son anión hipoclorito; anión clorito; anión clorato y anión perclorato.

Algunos oxoaniones contienen hidrógeno tal como el caso del HCO₃⁻ (hidrógeno carbonato). En estos casos el nombre se construye agregando la palabra hidrógeno delante del nombre, también es muy común agregar la palabra ácido al final del nombre.

Los oxoácidos son compuestos moleculares que pueden considerarse como los orígenes de los oxoaniones que acabamos de ver. Los nombres de los oxoácidos se construyen igual que los de los oxoaniones que originan con la diferencia de que se agrega la palabra ácido al comienzo. De esta forma el ácido que origina al ion sulfato es el ácido sulfúrico (H₂SO₄); el ion carbonato deriva del ácido carbónico (H₂CO₃) y el cloro produce cuatro ácidos: hipocloroso; cloroso; clórico y ácido perclórico (HClO; HClO₂; HClO₃ y HClO₄). En la Tabla 2.3 se muestran algunos ejemplos de aniones y sus respectivos ácidos. Otros aniones poliatómicos reciben nombres particulares; por ejemplo el ion oxidrilo o hidróxido (HO⁻).

2.7.3. Nombre de compuestos iónicos

Aquellos compuestos que se clasifican como iónicos se nombran escribiendo primero el nombre del anión seguido de la conjunción “de” y finalmente el nombre del catión que forma parte del compuesto. De esta forma la sal NaCl se nombra como cloruro de sodio; el K_2SO_4 es el sulfato de potasio y el NH_4NO_3 el nitrato de amonio.

Anión	Nombre	Acido del que deriva	Nombre del ácido
F^-	fluoruro	HF	ácido fluorhídrico
Cl^-	cloruro	HCl	ácido clorhídrico
Br	bromuro	HBr	ácido bromhídrico
I ⁻	yoduro	HI	ácido yohídrico
S^{2-}	sulfuro	H_2S	ácido sulfhídrico
CN^-	cianuro	HCN	ácido cianhídrico
CO_3^{2-} HCO_3^-	carbonato carbonato ácido	H_2CO_3	ácido carbónico
NO_2^-	nitrito	HNO_2	ácido nitroso
NO_3^-	nitrato	HNO_3	ácido nítrico
PO_4^{3-} HPO_4^{2-} $H_2PO_4^-$	fosfato fosfato ácido fosfato diácido	H_3PO_4	ácido fosfórico
SO_3^{2-} HSO_3^-	sulfito sulfito ácido	H_2SO_3	ácido sulfuroso
SO_4^{2-} HSO_4^-	sulfato sulfato ácido	H_2SO_4	ácido sulfúrico

Tabla 2.3: Nomenclatura de aniones, oxoaniones y oxoácidos

En los casos en que un elemento puede formar más de un catión, el nombre de la sal se construye como en el caso anterior pero en lugar del nombre del elemento se utiliza el nombre del catión tal como fue explicado antes. Por ejemplo el CuCl y el $CuCl_2$ se denominan, respectivamente, cloruro cuproso y cloruro cúprico. También se puede utilizar la nomenclatura que incluye los números de Stock con lo cual los nombres de las sales de cobre son cloruro de cobre (I) y cloruro de cobre (II).

Muchas de las sales, cuando cristalizan, incorporan moléculas de agua para formar lo que se denomina sal hidratada. En estos casos el nombre de la sal se completa agregando al final el número de moléculas de agua que se indican con el prefijo (mono, di, tri, tetra, penta, etc.). De esta forma la sal $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se denomina sulfato de cobre (II) pentahidratado o sulfato cúprico pentahidratado. Debemos indicar que en las sales

hidratadas las moléculas de agua se pueden remover por simple calentamiento de la sal con lo que resulta la sal anhidra (sin agua). En la Tabla 2.4 se indican los prefijos y sus significados.

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

Tabla 2.4: Prefijos de cantidad y su significado

2.7.4. Nombre de compuestos moleculares

Muchos compuestos moleculares simples se nombran utilizando los prefijos que se muestran en la Tabla 2.4 para indicar el número de átomos de cada tipo que forman el compuesto en cuestión. Por ejemplo el CO es el monóxido de carbono; el PCl_3 es el tricloruro de fósforo; el SF_6 es el hexafluoruro de azufre y el N_2O_5 es el pentóxido de dinitrógeno.

En estos casos también está muy difundido el uso de la nomenclatura más moderna, sistemática, que asigna los siguientes nombres a los mismos compuestos de arriba: óxido de carbono (II); cloruro de fósforo (III); fluoruro de azufre (VI); óxido de nitrógeno (V).

2.8. La ecuación química

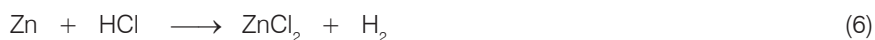
Un proceso químico es un fenómeno en el cual la naturaleza de las sustancias cambia. A este proceso se lo denomina reacción química y los químicos han desarrollado un método para simbolizar, de la manera más simple posible, este proceso. Que la forma encontrada sea simple no significa que los cambios que ocurren sean fácilmente explicables tal como veremos a lo largo de este texto.

Al conjunto de sustancias que forman el sistema antes que ocurra la reacción química se lo denomina *reactivos* y al conjunto de sustancias que aparecen como consecuencia de la reacción se los llama *productos*.

Es posible representar una reacción química mediante la escritura de los reactivos separados de los productos por una flecha.



Consideremos como un ejemplo concreto de reacción química a la que ocurre cuando un metal, por ejemplo cinc, es atacado por el ácido clorhídrico. Los reactivos son el Zn y el HCl y los productos que se forman son el cloruro de cinc (ZnCl_2) e hidrógeno (H_2). Para escribir la reacción química utilizamos el esquema mostrado más arriba.



De acuerdo con el esquema propuesto, la reacción que acabamos de escribir se puede leer como que al mezclar cinc con ácido clorhídrico se produce una transformación que altera la naturaleza de estas dos sustancias, los reactivos, y se transforman en los productos, una sal, cloruro de cinc, e hidrógeno.

Sin embargo la ecuación que acabamos de escribir no es correcta pues no cumple con la ley de conservación de la masa pues en los reactivos se tienen un átomo de cinc, uno de hidrógeno y uno de cloro, mientras que en los productos aparecen un átomo de cinc, dos de cloro y dos de hidrógeno. Esto significa que se han creado de la nada dos átomos, uno de cloro y uno de hidrógeno lo que se sabe no puede ocurrir. Para solucionar este inconveniente se debe realizar una operación conocida como *balance de la reacción*, proceso que hará que la ecuación escrita cumpla con la ley de conservación de la masa. El balanceo de la ecuación consiste en encontrar un conjunto de coeficientes que se colocan delante de cada especie que aparece en la reacción de manera que el número de átomos de cada elemento sea el mismo en ambos lados de la ecuación.

Para balancear una ecuación química hay varios métodos entre los cuales se encuentra el de prueba y error. Si bien este método es más tedioso para quien no tiene mucha experiencia, al cabo de un tiempo resulta el más rápido y conveniente. En el ejemplo que venimos desarrollando ya hemos contado los átomos de cada elemento que hay de cada lado de la ecuación y sabemos que la diferencia es que faltan dos átomos, uno de cloro y uno de hidrógeno del lado de los reactivos para que se cumpla la ley de conservación de la masa. Entonces basta con colocar un 2 delante de la fórmula del ácido clorhídrico para que la ecuación quede balanceada:



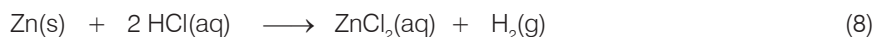
Si se cuentan nuevamente la cantidad de átomos de cada elemento que hay de cada lado de la reacción se comprobará que la ecuación está balanceada. Cuando el número que se debe colocar delante de la fórmula de un reactivo o producto es igual a uno, el mismo se omite de manera que en la ecuación anterior los números que corresponden son 1 para el Zn, el ZnCl_2 y el H_2 y un 2 para el HCl.

A estos números que se emplean para balancear la ecuación se los denomina *coeficientes estequiométricos*. Los coeficientes estequiométricos indican el número de moles de cada especie que reacciona o se produce en la reacción. Como veremos más adelante, los coeficientes estequiométricos son la clave para realizar cualquier cálculo cuantitativo referido a una reacción química.

Tal como se ha escrito la ecuación balanceada es posible "leerla" de varias formas. Por ejemplo, un átomo de cinc reacciona con dos moléculas de ácido clorhídrico para producir una molécula de cloruro de cinc y una de hidrógeno. También se puede leer que un mol de

cinc reacciona con dos moles de ácido clorhídrico para dar un mol de cloruro de cinc y un mol de hidrógeno. Otra forma requiere la conversión del número de átomos o moléculas de cada especie en masa con lo que la ecuación se lee: 65.4 g de cinc reaccionan con 73 g de ácido clorhídrico para producir 136.4 g de cloruro de cinc y 2 g de hidrógeno. Más adelante volveremos sobre esta cuestión cuando realicemos cálculos cuantitativos.

La ecuación química puede brindar más información si se indica el estado de agregación de las especies que participan en la reacción, es decir, si se indican si son gases (g), sólidos (s), líquidos (l) o están en solución (aq). El símbolo aq indica solución acuosa, es decir, aquella en la que el solvente es el agua. Esta información adicional se agrega después de la fórmula de cada especie de manera que la ecuación anterior se escribe como sigue:



esto significa que el cinc está en estado sólido, el hidrógeno es gaseoso y las otras dos especies están en solución.

En algunos casos la reacción química requiere que se le suministre calor para ocurrir, es decir, se debe calentar el medio de reacción. Esta información también se puede incluir en la ecuación química mediante el agregado del símbolo ϕ sobre la flecha de reacción tal como se muestra en el esquema siguiente:



De esta forma se ha completado la escritura de la ecuación química que representa la reacción química que ocurre, de la manera más cercana a la realidad posible. A lo largo del texto se irán discutiendo otros aspectos de las reacciones químicas y también se agregará información extra que puede incluirse en la ecuación química.

2.9. Estequiometría

El término estequiometría deriva del griego y significa medición o medida de los elementos. La estequiometría de la reacción puede considerarse como el conjunto de coeficientes estequiométricos que definen la relación entre las cantidades de moles de cada uno de los reactivos con los de los productos. Más precisamente, la estequiometría de una reacción química refleja la igualdad de masas y cargas que hay entre reactivos y productos. Al igual que es posible leer la ecuación química de diferentes maneras los cálculos estequiométricos pueden realizarse basándose en cada una de esas posibles formas de leer la ecuación o mediante una combinación de ellas.

Antes de comenzar se debe señalar que siempre se debe *verificar que la ecuación química que se utilice esté correctamente balanceada*. Recuerde que de lo contrario no se cumplirá con la ley de conservación de la masa.

Tomemos como ejemplo la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para producir agua.



Todos los cálculos estequiométricos se basan en la aplicación de reglas de tres simple directas. En la reacción que acabamos de escribir podemos leer que por cada 2 moles de hidrógeno que reaccionan se producen 2 moles de agua; o que 2 moles de hidrógeno reaccionan con 1 mol de oxígeno; o que por cada mol de oxígeno que reacciona se obtienen 2 moles de agua; o que para obtener 2 moles de agua se requieren 2 moles de hidrógeno y 1 mol de oxígeno.

Si se desea calcular, por ejemplo, ¿cuántos moles de hidrógeno se requieren para obtener 5 moles de agua? Se razona de la siguiente manera: Si para obtener 2 moles de agua se requieren 2 moles de hidrógeno, para obtener 5 moles de agua se requieren:

$$2 \text{ mol H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad\quad\quad} 2 \text{ mol H}_2$$

$$5 \text{ mol H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad\quad\quad} x = \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O} \times 2 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = 5 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Si se desea calcular cuántos gramos de oxígeno se necesitan para reaccionar completamente con 5 g de hidrógeno es conveniente realizar la conversión de moles a gramos previamente a realizar el cálculo. Para esto se escribe debajo de cada especie la masa que participa (número de moles x la masa molecular), en el ejemplo anterior resulta:



El razonamiento que aplicamos para resolver la cuestión planteada es: si para 4 g de H₂ se requieren 32 g de O₂, para reaccionar con 5 g de H₂ se requieren x g de O₂.

$$4 \text{ g H}_2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} 32 \text{ g O}_2$$

$$5 \text{ g H}_2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} x = \frac{5 \text{ g H}_2 \times 32 \text{ g O}_2}{4 \text{ g H}_2} = 40 \text{ g O}_2$$

En resumen, la ecuación química se utiliza en los cálculos estequiométricos como factor de conversión de una sustancia en otra. También es posible utilizar ambos esquemas en forma combinada, por ejemplo, si se desea calcular la masa de agua producida cuando reaccionan 2 moles de hidrógeno. En este caso se debe tener cuidado para no confundir las cantidades. El razonamiento que aplicamos es el siguiente: 2 moles de H₂ producen 2 moles de H₂O que equivalen a 36 g.

2.9.1. Reactivo limitante

En los ejemplos que hemos visto hasta el momento, los reactivos estaban presentes en las cantidades justas o *cantidades estequiométricas*, para producir la reacción. Esta situación no es la más común de encontrar en situaciones prácticas donde las cantidades de cada uno de los reactivos son arbitrarias. En este caso nos encontramos con un problema adicional que ilustraremos con otra reacción química.



Supongamos que se introducen en un recipiente cantidades arbitrarias de nitrógeno y oxígeno. La reacción química se producirá siempre respetando la relación estequiométrica indicada en la ecuación, es decir 1 mol de nitrógeno reacciona con 1 mol de oxígeno y se producen 2 moles de monóxido de nitrógeno. Ahora bien, cuando uno de los reactivos se agota la reacción no puede proseguir por más cantidad que haya del otro. Es decir, la cantidad de producto que puede formarse estará determinada o limitada por este reactivo que se agota. Al reactivo que está en menor proporción que la indicada por la estequiometría se lo denomina *reactivo limitante* o *reactivo en defecto* y al otro *reactivo en exceso*.

En consecuencia, cada vez que se desee realizar un cálculo estequiométrico luego de verificar que el balance de la ecuación es correcto, se debe determinar cuál es el reactivo en exceso y cuál está en *defecto*. Una vez realizado este cálculo se deberá calcular la cantidad de producto o productos empleando el reactivo limitante. Por ejemplo, si se desea calcular la cantidad de NO que se forma cuando reaccionan 3 moles de nitrógeno con 2 moles de oxígeno el razonamiento que se aplica es el siguiente. Si 1 mol de N_2 reacciona con 1 mol de O_2 , 3 moles de N_2 reaccionarán con x.

$$\begin{array}{rcccl} 1 \text{ mol N}_2 & \text{_____} & 1 \text{ mol O}_2 & & \\ 3 \text{ mol O}_2 & \text{_____} & x & = & \frac{3 \text{ mol N}_2 \times 1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol N}_2} = 3 \text{ mol O}_2 \end{array}$$

Por lo tanto, para la cantidad de N_2 puesta en el recipiente el O_2 presente no es suficiente y se agotará antes que todos los moles de N_2 hayan reaccionado. En consecuencia el O_2 es el reactivo limitante y el cálculo lo debemos basar en él. El siguiente paso consiste en calcular la cantidad de NO formado. El razonamiento utilizado es: Si 1 mol de O_2 produce 2 moles de NO, 2 moles de O_2 producirán x.

$$\begin{array}{rcccl} 1 \text{ mol O}_2 & \text{_____} & 2 \text{ mol NO} & & \\ 2 \text{ mol O}_2 & \text{_____} & x & = & \frac{2 \text{ mol O}_2 \times 2 \text{ mol NO}}{1 \text{ mol O}_2} = 4 \text{ mol NO} \end{array}$$

Al final de la reacción quedarán en el recipiente de reacción los 4 moles de NO formados y el exceso de reactivo que no ha podido reaccionar. Este exceso es simplemente la diferencia entre la cantidad colocada en el recipiente menos lo que ha reaccionado. En este caso, como la reacción ocurre mol a mol se puede calcular directamente la cantidad de reactivo en exceso: $3 \text{ mol } (\text{O}_2)_i - 2 \text{ mol } (\text{O}_2)_r = 1 \text{ mol de } \text{O}_2$.

Problemas y preguntas

2.1. Ejercicios resueltos

P-1. Se ha determinado, mediante un análisis que una muestra de cloro está compuesta por un 80%, en moles, de ^{35}Cl y un 20% de ^{37}Cl . Las masas atómicas de las dos especies son 34.9689 y 36.9659 respectivamente. Determine la masa atómica media, del cloro a partir de estos datos.

La masa atómica es la media ponderada, de las masas atómicas de cada isótopo, de acuerdo a su abundancia relativa. Por lo tanto, la masa de cada especie en la muestra es:

$$m \text{ de } ^{35}\text{Cl} = 34.9689 \times 80/100 = 27.9751$$

$$m \text{ de } ^{37}\text{Cl} = 36.9659 \times 20/100 = 7.3931$$

$$\text{masa atómica del Cl} = 27.9751 + 7.3931 = 35.3682$$

P-2. Calcular el número de moles y el número de átomos que hay en 5 g de cobre. La masa atómica del Cu = 63.54 g/mol

$$\text{Si } 63.5 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1 \text{ mol}$$

$$5 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 5 \text{ g} \times 1 \text{ mol} / 63.5 \text{ g/mol} = 0.079 \text{ mol}$$

$$\text{Si } 1 \text{ mol} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

$$0.079 \text{ mol} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 0.079 \text{ mol} \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos} / 1 \text{ mol} = 4.6 \cdot 10^{22} \text{ átomos}$$

P-3. ¿Cuántos moles de átomos y gramos de azufre hay en 0.2 mol de sulfuro de hidrógeno (H_2S)?

$$1 \text{ mol } \text{H}_2\text{S} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1 \text{ mol S}$$

$$0.2 \text{ mol } \text{H}_2\text{S} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 0.2 \text{ mol } \text{H}_2\text{S} \times 1 \text{ mol S} / 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{S} = 0.2 \text{ mol S}$$

$$1 \text{ mol S} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 32 \text{ g}$$

$$0.2 \text{ mol S} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 0.2 \text{ mol S} \times 32 \text{ g} / 1 \text{ mol S} = 6.4 \text{ g S}$$

P-4. Determinar las masas moleculares de los siguientes compuestos: H_2O ; PbSO_4 y KMnO_4 . Las masas atómicas de cada elemento son: H: 1 g/mol; O: 16 g/mol; Pb: 207.2 g/mol; S: 32 g/mol; K: 39 g/mol; Mn: 54.9 g/mol.

Las masas moleculares de cada compuesto resultan de la suma de las masas atómicas de los elementos que componen cada molécula. Por lo tanto:

$$\text{MM}(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ MA}(\text{H}) + \text{MA}(\text{O}) = 2 \times 1 \text{ g/mol} + 16 \text{ g/mol} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{MM}(\text{PbSO}_4) &= \text{MA}(\text{Pb}) + \text{MA}(\text{S}) + 4 \text{ MA}(\text{O}) = 207.2 \text{ g/mol} + 32 \text{ g/mol} + 4 \times 16 \text{ g/mol} \\ &= 303.2 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{MM}(\text{KMnO}_4) &= \text{MA}(\text{K}) + \text{MA}(\text{Mn}) + 4 \text{ MA}(\text{O}) = 39 \text{ g/mol} + 54.9 \text{ g/mol} + 4 \times 16 \text{ g/mol} \\ &= 157.9 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

P-5. ¿Cuántos moles de sustancia hay en 24.52 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y en 200.9 g de ácido perclórico (HClO_4)?

Para poder resolver este problema se debe, en primer lugar, determinar la masa molecular de cada uno de los compuestos propuestos. Utilizando las masas atómicas dados en la Tabla Periódica se obtiene para cada uno:

$$\text{MM}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{MA}(\text{H}) + \text{MA}(\text{S}) + 4\text{MA}(\text{O}) = 98 \text{ g/mol}$$

$$\text{MM}(\text{HClO}_4) = \text{MA}(\text{H}) + \text{MA}(\text{Cl}) + 4\text{MA}(\text{O}) = 100.5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Si } 98 \text{ g } \underline{\hspace{2cm}} \text{ 1 mol de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$24.52 \text{ g } \underline{\hspace{2cm}} \times = 24.52 \text{ g} \times 1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 / 98 \text{ g} = 0.25 \text{ moles de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Si } 100.5 \text{ g } \underline{\hspace{2cm}} \text{ 1 mol de } \text{HClO}_4$$

$$200.9 \text{ g } \underline{\hspace{2cm}} \times = 200.9 \text{ g} \times 1 \text{ mol de } \text{HClO}_4 / 100.5 \text{ g} = 2.0 \text{ moles de } \text{HClO}_4$$

P-6. Deducir la fórmula empírica de un compuesto de hidrógeno y oxígeno cuyo análisis indica que el 11.2 % en peso, es hidrógeno y el 88.8 % es oxígeno.

Para 100 g de muestra se tienen 11.2 g de H y 88.8 g de O. A continuación se determina el número de moles de cada elemento en la muestra.

$$n = \frac{m}{\text{MA}} \tag{1}$$

donde n es el número de moles, m es la masa del elemento y MA su masa atómica.

Aplicando la ecuación 1 para el hidrógeno y oxígeno se obtiene que:

$$n_{\text{H}} = 11.2 \text{ mol y } n_{\text{O}} = 5.55 \text{ mol}$$

El paso siguiente consiste en encontrar la relación de moles, para esto hay varias formas una de las cuales es dividir los número de moles encontrados por el menor de todos:

$$n_{\text{H}} / n_{\text{O}} = 11.2 \text{ mol} / 5.55 \text{ mol} = 2.01$$

$$n_{\text{O}} / n_{\text{O}} = 5.55 \text{ mol} / 5.55 \text{ mol} = 1$$

Se redondean los resultados obtenidos con lo que se obtiene 2 y 1. Por lo tanto la fórmula empírica del compuesto analizado es H_2O .

P-7. Determinar la fórmula molecular de un compuesto cuya composición en % en peso arroja el siguiente resultado: Na: 43.38%; C: 11.33% y O: 45.29%. Un análisis independiente determinó que la masa molecular del compuesto es 83 g/mol.

Como en el problema anterior consideramos una muestra de 100 g y procedemos a determinar el número de moles de cada elemento utilizando la ecuación 1.

$$n_{\text{Na}} = 43.38 \text{ g} / 23 \text{ g/mol} = 1.886$$

$$n_{\text{C}} = 11.33 \text{ g} / 12 \text{ g/mol} = 0.944$$

$$n_{\text{O}} = 45.29 \text{ g} / 16 \text{ g/mol} = 2.831$$

Se elige el menor de todos los números obtenidos y se dividen los números de moles obtenidos por éste:

$$n_{\text{Na}} / n_{\text{C}} = 1.886 / 0.944 = 1.997$$

$$n_{\text{C}} / n_{\text{C}} = 0.944 / 0.944 = 1.$$

$$n_{\text{O}} / n_{\text{C}} = 2.831 / 0.944 = 2.999$$

Se redondean todos los resultados al entero más próximo con lo que se obtiene: 2, 1 y 3.

La fórmula mínima del compuesto es Na_2CO_3 . El último paso consiste en averiguar cuántas veces la fórmula mínima está contenida en la masa molecular de la sustancia. Para esto se calcula la masa molecular de la fórmula mínima y con este valor se divide la masa molecular del compuesto. En este caso el resultado es 1 por lo que la fórmula mínima coincide con la molecular: Na_2CO_3 y el compuesto es el carbonato de sodio.

P-8. Cuando el óxido férrico, Fe_2O_3 , se calienta en atmósfera de hidrógeno se produce su reducción para formar hierro metálico y agua. Si se reducen 106 g del óxido determine:
a) ¿Cuántos moles de H_2 se consumen? b) ¿Cuántos gramos de agua se producen?

Para resolver cualquier problema de estequiometría el primer paso obligatorio consiste en escribir la reacción química que ocurre y balancearla. En este caso es:



Según la estequiometría de la reacción, 1 mol del óxido reacciona con 3 moles de hidrógeno. Convertimos la masa de óxido en moles para poder utilizar esta relación. El peso molecular del óxido de hierro es 159.7 g/mol, por lo tanto se tienen, aplicando la ecuación 1, $106 \text{ g} / 159.7 \text{ g/mol} = 0.66 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3$.

Entonces:

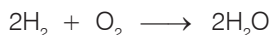
$$\begin{aligned} \text{Si } 1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 & \text{_____} 3 \text{ mol de H}_2 \\ 0.66 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 & \text{_____} x = 0.66 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \times 3 \text{ mol de H}_2 / 1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \\ & = \mathbf{1.98 \text{ mol de H}_2} \end{aligned}$$

Para la parte b de la pregunta utilizamos nuevamente la ecuación química balanceada pero esta vez la “leemos” en forma diferente. En efecto, la ecuación indica que 159.7 g de Fe_2O_3 (1 mol) producen al reaccionar 54 g de agua (3 moles). Por lo tanto se puede escribir:

$$\begin{aligned} \text{Si} \\ 159.7 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 & \text{_____} 54 \text{ g de agua} \\ 106 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 & \text{_____} x = 106 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 \times 54 \text{ g de agua} / 159.7 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 \\ & = \mathbf{35.8 \text{ g de agua.}} \end{aligned}$$

P-9. Se hacen reaccionar 25 g de H_2 con 25 g de O_2 para formar H_2O . a) ¿Cuántos moles de agua se forman? b) ¿Cuántos moles de H_2 se consumen?

Tal como se indicó en el problema anterior, el primer paso consiste en escribir la ecuación química balanceada.



En este problema se plantea la situación más común en un laboratorio, esto es, dadas dos cantidades arbitrarias de reactivos, encontrar la cantidad de productos que se forman. Este tipo de problemas se resuelve de la misma manera que el problema anterior pero con un paso adicional. De hecho, no se sabe si todo el hidrógeno o el oxígeno podrán reaccionar pues esto está determinado por la estequiometría de la reacción. En estos casos se debe esperar que uno de los reactivos “sobre” es decir esté en exceso y el otro “falte” o que esté en defecto.

El paso adicional que se mencionaba consiste en averiguar si hay algún reactivo en defecto. La razón de esto es que la reacción ocurrirá en tanto y en cuanto haya ambos reactivos. Cuando alguno de ellos se termine, reactivo en defecto, la reacción cesará y no se podrán obtener más productos por más cantidad que quede del reactivo en exceso.

Para determinar cual reactivo está en defecto se toma uno de ellos y se calcula con qué cantidad del otro puede reaccionar. En nuestro caso elegimos el hidrógeno:

Si

$$\begin{aligned}
 &4 \text{ g de H}_2 \quad \text{_____} \quad 32 \text{ g de O}_2 \\
 &25 \text{ g de H}_2 \quad \text{_____} \quad x = 25 \text{ g de H}_2 \times 32 \text{ g de O}_2 / 4 \text{ g de H}_2 \\
 &\qquad\qquad\qquad = \mathbf{200 \text{ g de O}_2}
 \end{aligned}$$

Esto significa que para consumir los 25 g de hidrógeno se requieren 200 g de oxígeno pero solamente hay 25 g por lo tanto el oxígeno es el reactivo que está en defecto pues será el primero en terminarse y el hidrógeno está en exceso.

La cantidad de agua formada, por lo dicho antes, dependerá de la cantidad de reactivo en defecto es decir del oxígeno, por lo tanto utilizamos el oxígeno para calcular la cantidad de agua formada:

Si

$$\begin{aligned}
 &32 \text{ g de O}_2 \quad \text{_____} \quad 2 \text{ moles de agua} \\
 &25 \text{ g de O}_2 \quad \text{_____} \quad x = 25 \text{ g de O}_2 \times 2 \text{ moles de agua} / 32 \text{ g de O}_2 \\
 &\qquad\qquad\qquad = \mathbf{1.56 \text{ moles de agua.}}
 \end{aligned}$$

Para determinar el número de moles de hidrógeno consumidos utilizamos la estequiometría de la reacción:

Si

$$\begin{aligned}
 &32 \text{ g de O}_2 \quad \text{_____} \quad 2 \text{ mol de H}_2 \\
 &25 \text{ g de O}_2 \quad \text{_____} \quad x = 25 \text{ g de O}_2 \times 2 \text{ mol de H}_2 / 32 \text{ g de O}_2 \\
 &\qquad\qquad\qquad = \mathbf{1.56 \text{ mol de H}_2}
 \end{aligned}$$

Este resultado muestra que luego de ocurrida la reacción se forman 1.56 moles de agua y quedan sin reaccionar 10.94 moles de hidrógeno (21.88 g de hidrógeno).

En resumen, todo problema de estequiometría se resuelve realizando los siguientes pasos:

1. Escribir la reacción química balanceada.
2. Determinar el reactivo en defecto.
3. Utilizando el reactivo en defecto determinar las cantidades solicitadas.

2.2. Problemas propuestos

P-10. Determinar las masas moleculares de los siguientes compuestos: a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; b) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; d) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; e) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Respuestas: a) 392.0 g/mol; b) 278.0 g/mol; c) 329.3 g/mol; d) 223.2 g/mol; e) 381.4 g/mol

P-11. ¿Cuál de las siguientes muestras contiene mayor número de átomos? a) 2 g de oro; b) 2 g de agua; c) 2 g de helio; d) 2 g de octano (C_8H_{18})

Respuesta: 2 g de helio.

P-12. Se encuentra que 14 g de hierro se combinan con 8 g de azufre. Determine la fórmula empírica del compuesto.

Respuesta: FeS

P-13. Determinar la composición porcentual de los siguientes compuestos.

a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Respuesta: a) Na: 29%; S: 40.4%; O: 30.6%. b) Na: 18.5%; S: 25.7%; O: 51.8%; H: 4.0%

P-14. ¿Cuántos gramos de FeS se necesitan para producir 350 g de H_2S ? La reacción química, *sin balancear*, es:



Respuesta: 906.5 g de FeS

P-15. El aluminio metálico reacciona con el óxido de titanio, TiO_2 , para producir Al_2O_3 y titanio metálico. a) Determinar el número de moles de titanio que se producen cuando reaccionan 134.9 g de Al con 5 moles de TiO_2 . b) ¿Cuántos moles de Al_2O_3 se obtienen?

Respuesta: a) 3.75 moles de Ti; b) 2.5 moles de Al_2O_3

P-16. El carbonato de calcio reacciona con el ácido clorhídrico según la reacción siguiente que *no está balanceada*:



Determine la cantidad de dióxido de carbono y agua obtenidos cuando reaccionan 250 g de carbonato de calcio con 60 g de ácido clorhídrico.

Respuesta: 36.2 g de CO_2 y 14.8 g de H_2O

Los protagonistas

Lorenzo Romano Amadeo Carlo Avogadro

Conde de Quaregna y Cerreto (1776 - 1856)



Avogadro nació en Turín donde su padre, el Conde Felipe Avogadro, era abogado y líder del gobierno del Pedemonte (Italia aún estaba dividida en estados independientes). Avogadro sucedió a su padre en el título, obtuvo diplomas en leyes y comenzó su práctica como abogado eclesiástico. Luego de su graduación tomó lecciones privadas en matemáticas y ciencias, incluyendo la química. Durante gran parte de su carrera como químico estuvo al frente de la cátedra de fisicoquímica de la Universidad de Turín.

La ley de Gay-Lussac sobre los volúmenes de combinación de gases apoyaba la teoría atómica de Dalton. A pesar de que Dalton no aceptaba la ley de Gay-Lussac, el químico italiano Avogadro vio en ella la clave para lograr un mejor conocimiento de la estructura molecular.

En 1811 postuló que volúmenes iguales de gases distintos a la misma temperatura y presión contenían el mismo número de moléculas. A partir de esta idea se deduce que las masas moleculares relativas de dos gases están en la misma relación que sus densidades cuando ambos se encuentran en iguales condiciones de presión y temperatura. Con gran visión, razonó que los gases simples no están formados por átomos aislados sino por moléculas que eran conglomerados de átomos. Con esta idea, fue capaz de explicar

la dificultad encontrada en la teoría de Dalton al tratar de explicar los resultados reportados por Gay-Lussac que indicaban que por encima de 100°C el volumen de vapor de agua era el doble del volumen de oxígeno utilizado para formarlo. Según Avogadro, la molécula de oxígeno se dividía en dos átomos en el curso de la formación del vapor de agua.

Curiosamente la idea de Avogadro fue negada por más de medio siglo desde que fuera publicada. Muchas explicaciones se han intentado para aclarar esta cuestión, sin embargo, la más aceptada es la que se basa en un problema de lenguaje. En efecto, en esa época los términos átomo y molécula se utilizaban indistintamente y Avogadro escribió su trabajo utilizando el término átomo como un sinónimo de molécula. Cuando se analizó su trabajo la conclusión que se obtenía era que en determinadas condiciones habría fracciones de átomos, algo que era inaceptable. La controversia fue aclarada por Cannizzaro y Mendeleev mucho tiempo después. Otro de los motivos por el que su trabajo no fue tomado en cuenta en su momento fue que él no era un miembro activo de la comunidad de químicos, pues la Italia de sus días no era considerada en los centros más importantes de la química, que eran Francia, Alemania, Inglaterra y Suecia.

Capítulo 3

Estructura de la materia

3.1. Constitución de la materia

La teoría propuesta por Dalton pudo explicar satisfactoriamente las relaciones de masas que hay en los distintos compuestos y en las reacciones químicas. Sin embargo son muchas más las preguntas que deja sin responder como por ejemplo, porqué en cada molécula los números de átomos están en relación sencilla de números enteros; etc. Con el tiempo aparecieron evidencias que contradecían algunos de los postulados de la teoría de Dalton, entre ellos el que establecía que el átomo es indivisible y que los átomos de un mismo elemento son todos iguales.

Ahora veremos cómo se ha ido desarrollando el estudio de la estructura de la materia y cómo este conocimiento ayuda a entender y correlacionar algunas de las propiedades químicas y físicas de los elementos.

Muchos de los avances de la física se basaron en dos grandes líneas de investigación desarrolladas por numerosos científicos un poco antes de 1900. El primer tipo de investigaciones está vinculado con la naturaleza eléctrica de la materia. Estos estudios llevaron a los científicos a comprender que los átomos están compuestos por partículas aún más pequeñas denominadas *partículas fundamentales*.

El segundo tipo de investigaciones estaba relacionado con la interacción de la materia con la luz. Estos estudios incluían el porqué de los colores de las distintas sustancias y la forma en que absorben la luz que reciben. La información obtenida permitió comprender mejor cómo se distribuyen las partículas fundamentales en el átomo. Como consecuencia, se hizo más evidente que la forma en que estas partículas fundamentales se distribuyen en el átomo determina las propiedades físicas y químicas de cada elemento. A medida que se obtiene más información sobre la estructura de los átomos es posible entender mejor las propiedades químicas de los elementos y por lo tanto conocer mejor el comportamiento de la materia y sus propiedades.

A continuación analizaremos cómo están constituidos los átomos y estudiaremos los distintos experimentos realizados que condujeron, en forma progresiva, a construir la imagen que hoy tenemos del átomo y las moléculas. Nuestro estudio terminará con el modelo elaborado por Niels Bohr (1885 - 1962) para explicar la estructura del átomo de hidrógeno. Se debe señalar que este no es el modelo más perfecto del que se dispone actualmente, sin embargo, para los fines de este libro es suficiente y no es necesario profundizar más en la teoría. Solamente mencionaremos que la moderna teoría que explica la estructura de átomos y moléculas es la conocida como modelo de la *mecánica cuántica*. Los principios básicos de la mecánica cuántica se encuentran en nuestro libro "Introducción a la Química Inorgánica" (Odetti, Bottani).

Comenzamos el desarrollo del tema diciendo que en 1834 Faraday demostró que la corriente eléctrica que circula por una solución acuosa conductora o por una sal iónica fundida produce reacciones químicas. Sus experimentos mostraron que siempre que pasa por una solución, la misma cantidad de electricidad, se producen en los electrodos pesos equivalentes de distintas sustancias. En esa época aún no se sabía con certeza qué era la electricidad. Fue el físico irlandés George J. Stoney quien propuso la existencia de partículas de electricidad a las que llamó *electrones*.

Se avanzó en la cuestión de la naturaleza eléctrica de la materia con nuevos experimentos de descarga eléctrica en los gases utilizando los denominados tubos de descarga. Hasta el momento se sabía que la electricidad circulaba por algunos materiales sólidos sin provocar ningún cambio aparente en el material. También se sabía que la electricidad circulaba por ciertos medios líquidos pero produciendo cambios en la composición de la solución. En cambio para que la electricidad circulara a través de un gas se requería aplicar alto voltaje y disminuir la presión, y cuando la corriente se establecía se producían descargas violentas en la forma de chispas.

Un gran número de experimentos fue llevado a cabo entre 1821 y 1860 por investigadores como Faraday, sin embargo, sus resultados solamente sirvieron para aumentar la confusión existente. Había más interés en estudiar el color de las descargas producidas en los tubos y se prestó poca atención a la fluorescencia que se producía en el vidrio de las paredes del tubo. Un progreso notable se logró gracias a los trabajos de Heinrich Geissler, un experto mecánico alemán, que puso a punto la técnica para construir los tubos de descarga y logró, al mismo tiempo, controlar la presión de los gases en el interior del tubo. Usualmente la presión era de 3 a 4 mmHg y en algunas ocasiones más baja. En la *Figura 3.1* se muestra un esquema del tubo de descarga al cual se le agregaron algunos aditamentos para realizar más experimentos a los que nos referiremos a continuación. Estos tubos de descarga eran básicamente un tubo de vidrio en cuyo interior se colocaban dos electrodos entre los cuales se aplicaba una diferencia de potencial del orden de los 15000 V, el tubo al cual previamente se le hacía vacío se llenaba con un gas cualquiera a baja presión. Cuando se aplica el potencial se observa la descarga en forma de chispas y una fluorescencia en la pared del tubo.

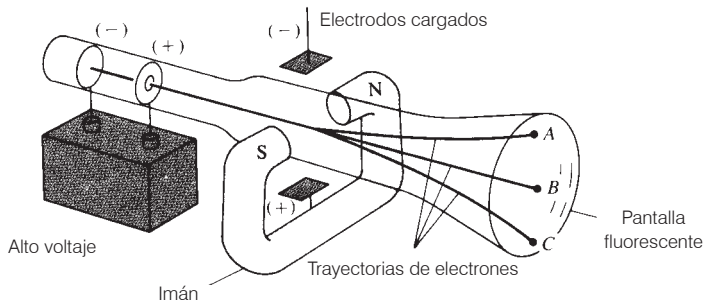


Figura 3.1: Tubo de descarga de gases

El físico y matemático alemán Julius Plücker descubrió que las manchas de fluorescencia que aparecían en las paredes del tubo podían ser desviadas si se colocaba un imán en el exterior del tubo. Esta observación fue posteriormente confirmada por Goldstein quién denominó a esta fluorescencia como *rayos catódicos* pues descubrió que se originaba en el cátodo (electrodo negativo).

William Crookes realizó una serie mucho más completa de experimentos con un tubo de descarga perfeccionado y en el cual había introducido una placa metálica, en forma de cruz de Malta, en el camino de los rayos catódicos verificando que el objeto interpuesto en su camino producía sombra en el fondo del tubo. También observó que cambiando la posición del ánodo (electrodo positivo) no producía ningún cambio en los resultados del experimento. Otro de los experimentos más conocidos de Crookes consistió en interponer en el camino de los rayos catódicos un molinete verificando que éste giraba impulsado por los rayos catódicos. En las *Figura 3.2a* y *3.2b* se muestran algunas de las variantes del experimento de Crookes.

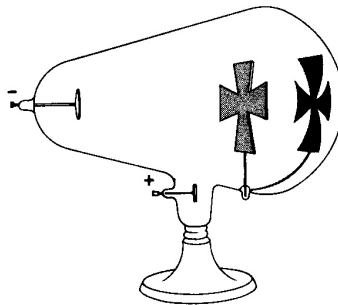


Figura 3.2.a: Experimento con un tubo de Crookes donde se observa el efecto de sombra producidos por los rayos catódicos.

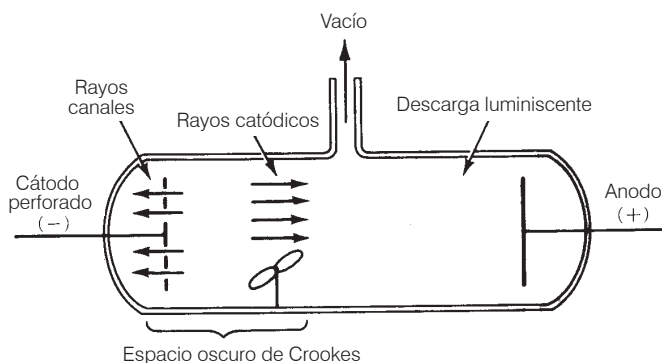


Figura 3.2.b: Experimentos de Crookes con tubos de descarga donde se intercaló un molinete.

Los experimentos de Crookes y otros realizados posteriormente demostraron varios hechos fundamentales referidos a las propiedades de los rayos catódicos:

1. Normalmente viajan en línea recta.
2. Producen "sombra" (*Figura 3.2a*)
3. Están compuestos por partículas con masa (experiencia del molinete).
4. Calientan una placa metálica.
5. Son desviados de su trayectoria rectilínea por campos eléctricos o magnéticos en la dirección normal como lo hacen las partículas cargadas negativamente.
6. Las características precedentes son iguales independientemente del material de los electrodos y del gas residual. Esto sugiere que las partículas asociadas con los rayos catódicos son parte fundamental de la materia.

De todas estas observaciones las más importantes son las que demuestran que los rayos catódicos son partículas fundamentales con carga negativa. De hecho, más tarde se comprobó que éstas son las partículas propuestas por Stoney y que llamó electrones.

Más tarde, Röntgen observó que cuando inciden sobre un objeto rayos catódicos salidos de un tubo de descarga, se producía una nueva radiación que él denominó rayos X, por su carácter desconocido en el momento. Los rayos X son más penetrantes que los rayos catódicos y capaces de impresionar una placa fotográfica; también se verificó que no eran desviados por campos eléctricos ni magnéticos con lo cual se descartó que estuvieran compuestos por partículas cargadas. Stokes y Stoney sugirieron que podían ser ondas luminosas pero no apreciables por el ojo humano. Esta idea, hoy aceptada, resultó confirmada cuando se verificó que los rayos X muestran el fenómeno de difracción.

3.1.1. Determinación de la relación e/m y carga del electrón

En 1897 se publicaron resultados de las primeras determinaciones cuantitativas acerca de los rayos catódicos. Thomson determinó la relación carga/masa (e/m) del electrón utilizando un método relativamente sencillo basado en la desviación de los rayos catódicos por un campo magnético. Sea un haz de rayos catódicos compuesto por partículas cuya carga es e y su masa es m, moviéndose en línea recta con una velocidad v. Suponga que se aplica, mediante un imán, un campo magnético de intensidad H en ángulo recto con la trayectoria de los rayos catódicos. La fuerza magnética ejercida sobre cada partícula que compone el haz es igual al producto Hev. Si la fuerza del campo se mantiene constante, las partículas describirán una trayectoria circular de radio r, en la cual la fuerza centrífuga mv²/r compensa la fuerza magnética por lo que se puede escribir que:

$$H e v = \frac{m v^2}{r} \quad (1)$$

ecuación que puede reordenarse para dar:

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{H r} \quad (2)$$

Si se determina el radio de la trayectoria, r, y se conoce la intensidad del campo magnético, es necesario aún conocer la velocidad para poder utilizar la ecuación 2 para determinar la relación e/m. El problema se puede resolver si se aplica simultáneamente un campo eléctrico de intensidad X que se oponga al efecto del campo magnético de manera de compensar la desviación del haz de rayos catódicos. En efecto, la fuerza del campo eléctrico ejercida sobre cada una de las partículas que componen el haz es Xe cuando la fuerza eléctrica compensa exactamente la fuerza magnética se cumple que:

$$H e v = X e \therefore v = \frac{X}{H} \quad (3)$$

De esta forma resulta que la velocidad de las partículas es igual a la relación de intensidades de los campos magnético y eléctrico aplicados. Así resulta que la relación e/m = - 1.75881 10⁸ C/g, valor que es siempre el mismo independientemente del gas que se coloca en el tubo de descarga confirmando que los electrones son partículas que se encuentran en toda la materia y son todos iguales.

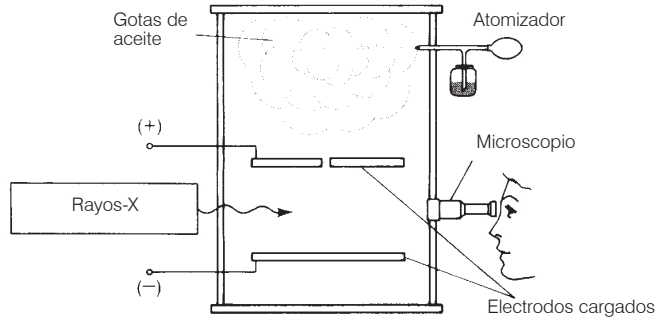


Figura 3.3: Esquema del experimento de la gota de aceite de Millikan

Posteriormente el físico norteamericano Robert Millikan (1865 - 1953) quién en 1923 obtuvo el premio Nobel de Física por la determinación de la carga del electrón.

El experimento mediante el cual logró determinar la carga del electrón es conocido como el experimento de la gota de aceite o simplemente experimento de Millikan. Este experimento fue una modificación de experimentos sucesivamente realizados por Thomson y Wilson. Un esquema del dispositivo se muestra en la *Figura 3.3*. La cámara del utilizada tenía un orificio en la parte superior por donde se podía introducir aceite vaporizado mediante un atomizador; en la parte media de la cámara se colocaba una placa con un orificio en el medio y en la parte inferior otra placa metálica. Ambas placas estaban conectadas a una fuente de electricidad de manera que se pudiera establecer una diferencia de potencial variable entre ellas. Entre ambas placas la caja tenía otro orificio por donde, mediante una lente de microscopio, se podían observar las pequeñas gotas de aceite que caían. El último componente del experimento era una fuente de rayos X colocada a media altura entre las placas de manera que al incidir sobre las moléculas de los gases del aire de la cámara, las ionizaba. Estas moléculas ionizadas que se unían a las gotas de aceite que caían por efecto de la gravedad, les conferían cargas eléctricas.

El experimento se desarrollaba en varias etapas, primero se determinaba el tiempo que tardaba la gota de aceite, cargada, en caer entre dos marcas de un retículo colocado en el anteojo del microscopio. Luego se aplicaba una diferencia de potencial (entre 5000 y 10000 V) entre las placas metálicas de manera que la gota de aceite cargada ascendía contra la fuerza de gravedad y se tomaba el tiempo nuevamente. Una vez que la gota había subido se cortaba la electricidad y se descargaban las placas metálicas permitiendo que la gota volviera a caer por acción de la gravedad y se determinaba nuevamente el tiempo de caída. Esta operación se repetía un número grande de veces con la misma gota y con otras gotas empleando campos de intensidad diferente.

Si v_1 es la velocidad de caída de la gota por acción de la gravedad y v_2 es la velocidad con que asciende por efecto del campo eléctrico aplicado se puede escribir:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{m_g g}{X e_g - m_g g} \quad (4)$$

donde m_g es la masa de la gota; X la intensidad del campo eléctrico, e_g es la carga que lleva la gota y g la aceleración de la gravedad. Note que $X e_g$ es la fuerza eléctrica que actúa sobre la gota cargada.

Como la masa de la gota es constante la velocidad v_1 debe ser constante mientras que v_2 puede variar si la gota adquiere distintas cargas en los sucesivos experimentos. De hecho se encontró que la velocidad de caída era siempre la misma mientras que la velocidad de ascenso por efecto del campo eléctrico era siempre variable. Un resultado típico del experimento mostraba que la velocidad de caída de la gota en ausencia de campo eléctrico era 13.6 s mientras que las velocidades de ascenso eran 12.5; 12.4; 21.8; 34.8; 84.5 s; lo que indica que en cada recorrido la gota de aceite capturaba distintos números de iones. Conociendo la distancia real entre los retículos del microscopio se pueden determinar las velocidades reales de la gota y mediante la ecuación de Stokes se puede determinar la masa de las gotas. De este modo se podía determinar la carga transportada por las gotas. Millikan observó que el valor de la carga era siempre un múltiplo entero de un valor que asignó a la unidad de carga eléctrica que era también la carga del electrón. Debido a que las ecuaciones necesarias requerían de datos como la viscosidad del aire, que no estaba muy bien determinada en la época, los resultados de Millikan estimaron la unidad de carga en un valor menor que el correcto. Con posterioridad se corrigieron estos errores y se mejoró el experimento obteniéndose el valor hoy aceptado como unidad de carga eléctrica: $1.60 \cdot 10^{-19}$ Coulombios (C).

Una vez que la carga del electrón quedó determinada era posible, a partir de la relación carga/masa encontrada por Thomson, calcular la masa del electrón que resultó ser igual a $9.11 \cdot 10^{-28}$ g.

3.1.2. Rayos canales y espectrómetro de masas

En 1886 Eugene Goldstein observó por primera vez que en los tubos de rayos catódicos, como se comenzaron a llamar a los tubos de descarga, también se generaban haces de partículas cargadas positivamente que se movían en dirección del cátodo. El denominó a este haz de partículas como *rayos canales* pues pasaban a través de los orificios que se hacían en el cátodo (ver *Figura 3.2b*). Estos rayos positivos o iones positivos eran generados cuando los rayos catódicos, al chocar con las moléculas de los gases contenidos en el tubo, producían la ionización de estas moléculas por extracción de uno o más electrones. El proceso puede representarse mediante la siguiente ecuación:



donde X es cualquier molécula de gas contenida en el tubo, X^+ es el ion producido por la pérdida de un electrón, e^- , por efecto de los rayos catódicos.

Los iones producidos dependían del material y por lo tanto, poseían distintas relaciones carga/masa además, la regularidad observada en esta relación para los distintos iones producidos sugirió la existencia de una unidad de carga positiva y de una partícula que la contuviera como ocurría con la unidad de carga negativa y el electrón. A la unidad de carga positiva se la denominó *protón*. Más tarde se comprobó que el protón también es una partícula fundamental y que su carga es igual, pero de signo opuesto, a la del electrón. También se determinó que la masa del protón es 1836 veces mayor que la del electrón.

Para determinar las relaciones carga/masa de los iones positivos, F.W. Aston diseñó en 1919 un aparato que denominó espectrógrafo de masas hoy conocido, luego de muchas mejoras, como *espectrómetro de masas*. En la *Figura 3.4* se muestra un esquema del espectrómetro de masas. El mismo consta de un tubo en el cual hay: un cañón de electrones que ioniza la muestra gaseosa que se introduce en forma controlada por el extremo del tubo; placas metálicas entre las que se establece una diferencia de potencial y que se emplean para acelerar los iones producidos; una serie de rendijas para hacer el haz de iones producido lo más fino posible; un potente electroimán que genera un campo magnético que desvía a los iones de su trayectoria rectilínea y los hace incidir sobre un detector colocado detrás de una última rendija.

En este dispositivo, la muestra gaseosa introducida por el extremo del tubo se ioniza por bombardeo con electrones. Las moléculas además de ionizarse se descomponen generando fragmentos con distintas relaciones carga/masa. Cada fragmento es acelerado por el campo eléctrico generado en las grillas aceleradoras siguiendo una trayectoria en línea recta. Cuando llegan a la zona donde se encuentra el electroimán, los fragmentos son desviados de su trayectoria por acción del campo magnético (ecuación 2). El ángulo en que se desvían es función de la relación carga/masa, de la velocidad y de la intensidad del campo magnético. Lo importante es que, según las condiciones del experimento, en el detector se genera una señal cada vez que llega un fragmento o ion con una dada relación carga/masa. De esta forma se puede, cambiando las condiciones, obtener la distribución de fragmentos producidos clasificados según su relación carga/masa.

Las medidas de la relación carga/masa para iones positivos reveló una serie de hechos:

1. Los iones positivos siempre tienen una relación carga/masa 1000 veces menor que la del electrón. Esto puede significar que la carga es menor que la carga del electrón o que la masa de estos fragmentos es mucho mayor que la del electrón.
2. Los fragmentos o iones producidos dependen del gas que se admite a la entrada.
3. El ion con la mayor relación carga/masa corresponde al catión más liviano de elemento Hidrógeno ($^1\text{H}^+$) al que se denominó protón.

Estos experimentos confirmaron que la masa del protón es 1836 veces mayor que la del electrón y probaron que el átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón.

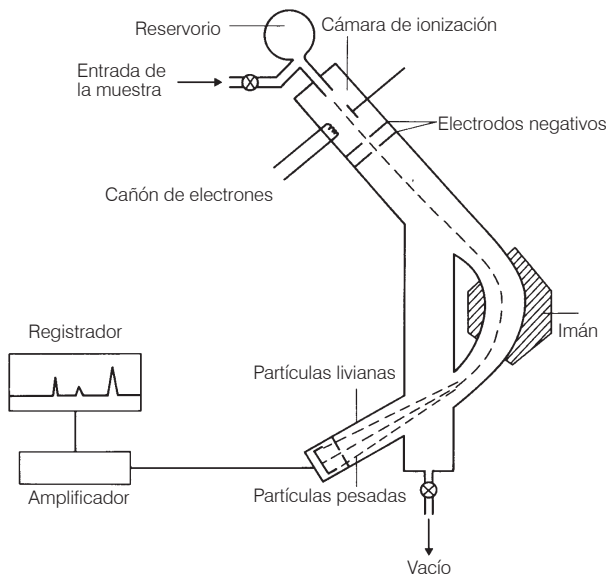


Figura 3.4: Espectrómetro de masas

Actualmente se conocen los principios que regulan la fragmentación de moléculas por bombardeo con electrones y a partir del espectro de masas es posible reconstruir las moléculas que originaron los iones detectados y por lo tanto identificar las sustancias presentes en la mezcla inyectada en el equipo. La espectrometría de masas en combinación con otras técnicas es una de las herramientas más importantes con la que cuenta el químico para conocer la composición de una mezcla. Dado el grado de perfección que ha alcanzado este tipo de instrumentos es posible detectar, con gran precisión, la presencia de cantidades muy pequeñas de cualquier compuesto en una mezcla.

3.1.3. Estructura electrónica y nuclear de los átomos

Otra prueba en favor de que el átomo no era indivisible y que estaba compuesto por partículas más pequeñas surgió con el descubrimiento de la *radiactividad*. Este fenómeno, radiactividad natural, que fue descubierto por Becquerel en 1896 muestra que los átomos de un elemento pueden convertirse espontáneamente en los átomos de otro elemento. En un capítulo posterior (*Capítulo 21*) profundizaremos en el estudio y descripción de la radiactividad. Por el momento solamente diremos que hay tres tipos de radiaciones: α (átomos de He ionizados, He^{2+}), β formados por electrones, y radiaciones γ (radiaciones electromagnéticas).

Durante la primera década de este siglo se hizo evidente que en el átomo había cargas positivas y negativas. Lo que se desconocía era cómo dichas cargas estaban distribuidas en el átomo. El modelo aceptado en la época era el elaborado por Thomson que decía que la carga positiva estaba distribuida por todo el átomo y que las cargas negativas estaban como “sumergidas” en dicha distribución de carga positiva. Muy poco después que Thomson anunciara su modelo un progreso realmente notable fue realizado por quien había sido uno de sus estudiantes, Ernest Rutherford. En 1909 Rutherford había demostrado que la radiación llamada α era en realidad partículas cargadas positivamente y que éstas eran emitidas naturalmente por determinados elementos (elementos radioactivos), además determinaron que estas partículas poseían una gran velocidad. Un poco más tarde el equipo de trabajo de Rutherford realizó un experimento que tendría un impacto enorme en el mundo científico de la época. El experimento en cuestión consistió en bombardear una delgada lámina de oro con partículas α . Una lámina fluorescente de sulfuro de cinc colocada detrás de la lámina de oro mostraba los lugares donde impactaban las partículas α que atravesaban la lámina de oro. En la Figura 3.5a se muestra un esquema del experimento y en la Figura 3.5b la interpretación de los resultados obtenidos.

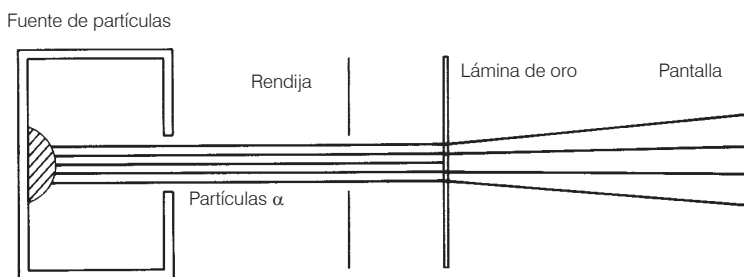


Figura 3.5.a: Esquema del experimento de Rutherford.

Si el modelo de Thomson era correcto se esperaba que aquellas partículas que pasaran a través de la lámina serían desviadas muy poco de su trayectoria rectilínea. Sin embargo y para sorpresa de los científicos, el experimento mostraba que algunas partículas α atravesaban la lámina sin sufrir ningún tipo de desviación; otras lo hacían sufriendo distintos ángulos de desviación (desde ángulos pequeños hasta ángulos muy grandes) y algunas eran retrodispersadas, es decir volvían hacia atrás como si hubieran rebotado en la lámina.

El análisis matemático que hizo Rutherford de sus resultados le indicó que las partículas α eran desviadas por zonas relativamente pequeñas del átomo y que tenían carga positiva. Según sus cálculos la masa de estas zonas, que él denominó, núcleos, era

aproximadamente la mitad de la masa del átomo y que su diámetro no sería mayor que 10^{-5} del diámetro del átomo lo que deja al núcleo con un radio de aproximadamente 10^{-13} cm. Al repetir el experimento utilizando láminas de otros elementos los resultados obtenidos eran siempre los mismos. Rutherford se dio cuenta que estos hechos no estaban de acuerdo con el modelo del átomo enunciado por Thomson y por lo tanto lo descartó.

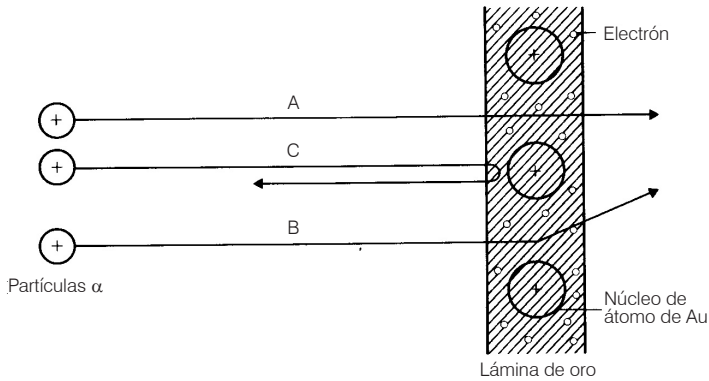


Figura 3.5.b: Esquema de la interpretación de los resultados obtenidos.

Su explicación de lo observado era relativamente simple y en la *Figura 3.5b* se muestra una representación de la misma. Cuando una partícula α , mucho más pequeña que el átomo, se acercaba a un núcleo, cargado positivamente, ésta sufría una desviación por repulsión con el núcleo. El grado de proximidad determinaba el ángulo de desviación que sufría la partícula α ; y en el caso en que la partícula incidía directamente sobre el núcleo la partícula α , mucho más liviana, rebotaba y aparecía como retrodispersada. Dado que entre los núcleos hay un espacio vacío y que las partículas α son muy pequeñas, algunas de ellas podían pasar por allí sin sufrir mayor desviación con lo que explicaba porqué algunas atravesaban la lámina en línea recta.

Sin embargo, los cálculos de Rutherford mostraban que la masa del núcleo debía ser mayor y que los valores que él utilizaba solamente explicaban desviaciones en ángulos menores. Por lo que se suponía que habría otra partícula fundamental no conocida hasta el momento. En 1932 fue James Chadwick el que descubrió esta partícula a la que se llamó *neutrón*. El neutrón tiene una masa ligeramente superior a la del protón y no posee carga eléctrica. Con este descubrimiento quedó completa la imagen de la estructura del átomo y el modelo de Rutherford probó ser acertado. Este modelo se puede resumir diciendo que el átomo está compuesto por un núcleo que concentra prácticamente toda la masa del átomo y que tiene carga positiva dada por los protones; fuera del núcleo se encuentran los electrones que tienen carga negativa formando una especie de nube a su alrededor.

De esta forma, los átomos contienen en su núcleo tantos protones como electrones hay en el exterior y la masa del mismo es igual a la suma de las masas de los protones más la masa de los neutrones contenidos en el núcleo. La masa de los electrones es considerada despreciable, recuerde que es aproximadamente 1836 veces más pequeña que la del protón.

3.1.4. Isótopos

La existencia de los isótopos no se contemplaba en la teoría atómica de Dalton (ver Capítulo 2). Con el modelo de Rutherford se podía entender la existencia de isótopos. Dado que los isótopos tienen las mismas propiedades químicas se deduce que éstas están definidas por la cantidad de protones que tiene el átomo en su núcleo. Al número de protones se lo denomina *número atómico* y la suma del número de protones y neutrones es el *número nucleónico*. De esta forma dos átomos que tienen el mismo número atómico pertenecen al mismo elemento, pero si poseen distintos números nucleónicos, es decir difieren en el número de neutrones que tienen en el núcleo, se dice que son isótopos de un dado elemento.

Para identificar completamente un átomo y distinguirlo de sus posibles isótopos se utiliza la notación siguiente. Se escribe el símbolo del elemento y a la izquierda, como superíndice el número nucleónico (A) y como subíndice el número atómico (Z):



donde el número nucleónico es igual a la suma del número de Z (protones) más n (neutrones) y Z es igual al número de protones o electrones. Por ejemplo, algunos de los isótopos del cobre son:



3.2. Propiedades periódicas y Tabla Periódica

Hacia la mitad del siglo XIX la separación y determinación de las masas relativas de los distintos elementos era una tarea que ocupaba a la mayoría de los químicos. A medida que el número de elementos descubiertos crecía se comenzaron a notar ciertas similitudes entre algunos de ellos lo que originó que se los reuniera en grupos. El químico alemán Johann Döbereiner describió grupos de tres elementos, llamadas tríadas, que tenían propiedades similares. En cada tríada la masa relativa del elemento colocado en el medio era aproximadamente el promedio de las masas relativas de los elementos colocados en los extremos. El químico inglés John Newlands organizó grupos de ocho elementos, llamados octavas, con propiedades similares. Estas obser-

vaciones sugirieron que había cierto orden en la estructura de la materia desconocido hasta el momento y los 63 elementos conocidos hasta el momento se presentaban bajo la forma de una larga lista. No fue sino hasta 1860 en que dos científicos, el alemán Lothar Meyer y el ruso Dimitri Mendeleev, en forma independiente encontraron que si los elementos eran ordenados según su masa atómica creciente se observaban ciertas repeticiones periódicas de algunas propiedades. Mendeleev, que llamó a esta idea *Ley Periódica*, finalmente arribó a la solución ordenando los elementos en orden de masas crecientes formando una fila, cuando encontraba que las propiedades se repetían colocaba el elemento en cuestión al comienzo de una nueva fila. De esta manera construyó la Tabla Periódica de los elementos que aún utilizamos. El trabajo realizado por Mendeleev fue muy cuidadoso y cuando encontraba que un elemento no encuadraba en el espacio que seguía, dejaba el lugar vacío y continuaba. De esta forma completó la Tabla Periódica con todos los elementos conocidos y entonces comenzó a tratar de calcular las propiedades de los elementos que deberían ocupar los lugares vacíos. Fue así como predijo la existencia de varios elementos desconocidos y describió sus propiedades basándose exclusivamente en su *Ley Periódica*. Como ejemplo de su trabajo se puede mencionar el caso del elemento que Mendeleev, en 1871, llamó eka-silicio (eka-Si) y que recién fue descubierto en 1886 recibiendo el nombre de germanio (Ge). En la *Tabla 3.1* se comparan las propiedades asignadas por Mendeleev al eka-Si con las determinadas efectivamente para el germanio.

	eka - Si	Ge
Masa atómica	72	72.59
Densidad (g/mL)	5.5	5.3
Punto de Fusión (°C)	alto	947
Aspecto	metal gris	metal gris
Reacciones químicas	lenta H ⁺ lenta HO ⁻	no H ⁺ lenta HO ⁻
Valencia	4	4
Densidad del Cl₄X (g/ml)	1.9	1.88
Oxido	EO ₂ sólido blanco	GeO ₂ sólido blanco

Tabla 3.1: Comparación de las propiedades del eka-Si con las del Ge.

Las propiedades periódicas más importantes son las siguientes: tamaño o radio atómico; radio iónico; potencial de ionización; afinidad electrónica y carácter metálico.

La Tabla Periódica de Mendeleev en su forma actual es la siguiente:

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

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

A cada línea horizontal de la Tabla Periódica se la denomina *período* y cada columna (*grupos*) contiene un conjunto de elementos con propiedades semejantes. Los elementos que se encuentran en las dos filas puestas fuera de la Tabla Periódica se deben ubicar a continuación de los elementos Lantano (La) y Actinio (Ac) por lo que se los denomina lantánidos y actínidos respectivamente. Las razones que explican estos hechos están fuera del alcance de este libro.

3.2.1. Radio atómico

Si bien las nubes electrónicas que rodean a los núcleos no tienen un límite bien definido, cuando los átomos se agrupan para formar un sólido, sus centros se encuentran a distancias bien definidas. El radio atómico se define como la mitad de la distancia que separa los centros de dos átomos vecinos en el sólido (cristal) o en la molécula que los contiene.

En la *Figura 3.6* se representa el radio atómico en función del número atómico donde se hace evidente la periodicidad en la variación de esta propiedad.

En la Tabla Periódica el radio atómico tiende a disminuir de izquierda a derecha en un mismo período y aumenta de arriba hacia abajo en un grupo. Una característica de los elementos denominados actínidos y lantánidos es que el radio atómico cambia muy poco con el aumento del número atómico. A este efecto se lo denomina *contracción de los lantánidos*.

3.2.2. Potencial de ionización

A la energía necesaria para extraer un electrón de un átomo, en fase gaseosa, se la denomina energía de ionización o potencial de ionización. Esta energía es una medida de la fuerza con la que un átomo atrae a sus electrones y también cambia en forma

periódica. Como regla general se puede decir que la energía necesaria para extraer un segundo electrón de un átomo (segundo potencial de ionización) es mayor que la necesaria para extraer el primero (primer potencial de ionización). De la misma forma los sucesivos potenciales de ionización son cada vez mayores.

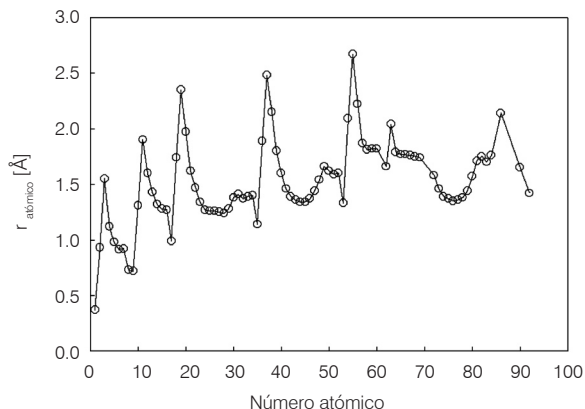
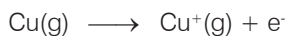


Figura 3.6: Variación del radio atómico en función del número atómico.

En la *Tabla 3.2* se muestran los valores de los sucesivos potenciales de ionización de algunos elementos (una tabla más completa se presenta en el apéndice al final del libro). Por ejemplo, para el cobre el primer potencial de ionización es 745.1 kJ/mol mientras que el segundo es 1955 kJ/mol. Ambos procesos de ionización se pueden representar mediante las siguientes reacciones:



El primer potencial de ionización tiende a aumentar cuando nos movemos de izquierda a derecha en un mismo período y a disminuir a medida que se desciende en un grupo.

3.2.3. Afinidad electrónica

A la energía que se pone en juego cuando un átomo, en fase gaseosa, capta un electrón se la denomina afinidad electrónica. En algunos casos esta energía es liberada y en otros se debe suministrar para lograr la incorporación del electrón. La afinidad electrónica es una medida de la tendencia de un átomo a captar electrones. Esta propiedad muestra la variación periódica menos marcadamente que las demás, sin embargo existe una tendencia claramente visible. Esta tendencia es que la afinidad

electrónica aumenta de izquierda a derecha en un período y disminuye de arriba hacia abajo en un grupo.

Los elementos con mayores afinidades electrónicas se encuentran próximos al oxígeno, flúor y cloro.

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4560	--	--	--	--	--
Mg	738	1450	7730	--	--	--	--
Al	577	1816	2744	11600	--	--	--
Si	786	1577	3228	4354	16100	--	--
P	1060	1890	2905	4950	6270	21200	--
S	999	2260	3375	4565	6950	8490	27000
Cl	1256	2295	3850	5160	6560	9360	11000
Ar	1520	2665	3945	5770	7230	8780	12000

Tabla 3.2: Potenciales de ionización de algunos elementos en kJ/mol.

3.3. Interacción de la materia con la energía

Antes de presentar otro modelo que describe la estructura del átomo es necesario analizar la forma en que la materia interactúa con la energía, en particular cuando se trata de energía lumínica. La rama de la ciencia que estudia la interacción materia-energía se denomina *espectroscopía*. El instrumento utilizado por la espectroscopía se denomina *espectrómetro*. La espectroscopía utiliza el hecho que los átomos y moléculas emiten luz de diversos colores cuando se los calienta a altas temperaturas o se los somete a una descarga eléctrica. Básicamente un espectrómetro recibe la luz emitida por átomos o moléculas y la descompone en sus componentes mediante un prisma y las registra en un medio de almacenamiento. Lo que se obtiene es una serie de líneas o bandas que corresponden a los distintos colores, a estas líneas se las denomina *líneas espectrales* y el conjunto de líneas espectrales constituye el *espectro* del átomo o molécula bajo estudio. La luz emitida constituye el denominado *espectro de emisión*. Como también se puede analizar la luz absorbida por los átomos y las moléculas es posible determinar el denominado *espectro de absorción*.

Cuando se comprobó que estas líneas o bandas espectrales son como huellas digitales de los distintos átomos o moléculas se desarrolló la espectroscopía como una herramienta para conocer más detalles sobre la estructura interna de átomos y moléculas. Los astrónomos que se dedican a la astroquímica analizan la luz emitida por las estrellas y otros objetos celestes para determinar su composición química.

Para poder comprender los resultados obtenidos por los espectroscopistas es necesario explicar las características y naturaleza de la luz.

La luz es una radiación electromagnética y como tal se propaga en el espacio mediante un movimiento ondulatorio. Como toda onda electromagnética, la luz, está compuesta por la combinación de dos campos, uno eléctrico y uno magnético. Todas estas ondas se propagan, en el espacio vacío, a la misma velocidad, $c = 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ y se caracterizan por lo que se denomina longitud de onda y la frecuencia. En la *Figura 3.7* se muestra una onda en la cual se indica la longitud de onda, λ , que es la distancia que separa a dos máximos de la onda.

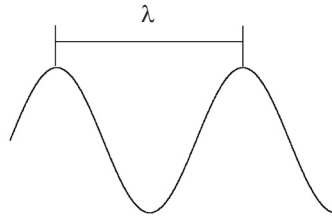


Figura 3.7: Definición de longitud de onda de una radiación.

En un punto fijo del espacio por el cual pasa una onda electromagnética se observa que el campo oscila y el número de veces por unidad de tiempo que la onda pasa por un máximo es la *frecuencia*, ν , de la radiación. La unidad de frecuencia es el *hertz* (Hz) que equivale a un ciclo por segundo. La frecuencia y la longitud de onda de una radiación electromagnética están relacionadas por la ecuación:

$$c = \lambda \nu \tag{5}$$

Lo que se denomina como *espectro electromagnético* está compuesto por el conjunto de todas las ondas de frecuencia continuamente variable. Dicho espectro abarca radiación electromagnética de alta energía (rayos cósmicos) hasta radiación de muy baja energía (ondas de radio). En la *Figura 3.8* se muestra un esquema del espectro electromagnético y las distintas zonas en que se lo divide.

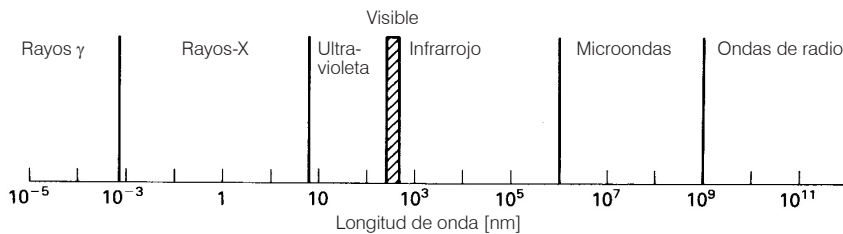


Figura 3.8 Esquema del espectro de radiaciones electromagnéticas.

De todo el espectro electromagnético solamente una parte ($420 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) es percibido por el ojo humano y a esa zona se la denomina *espectro visible*. Todos los colores que puede distinguir el ojo humano se forman por combinación de radiaciones electromagnéticas acotadas a esta pequeña zona del espectro.

Cuando un objeto material se calienta emite luz. Este fenómeno es bien conocido y forma parte de la experiencia diaria. Un trozo de metal calentado, primero se pone de un color rojo pálido (emite luz en esta longitud de onda) denominado "rojo sombra"; si se continúa aumentando la temperatura el color se hace cada vez más brillante hasta que se llega al denominado "rojo blanco". Si se continúa el calentamiento además de luz visible, el objeto emite radiaciones electromagnéticas de menores longitudes onda a las que no es sensible el ojo humano.

Este fenómeno fue estudiado durante mucho tiempo y se elaboraron teorías empíricas que no podían explicar todos los hechos. Según la física clásica, un objeto podía tener cualquier valor de energía y éste ser cambiado en forma continua. Si bien la física clásica predice correctamente el comportamiento de objetos de tamaño macroscópico, falla al tratar de explicar el comportamiento de la materia a nivel atómico o molecular.

La solución al problema fue encontrada por el físico Max Planck quién en 1900 introdujo por primera vez la cuantificación de la energía. Según este modelo la energía radiante no se emite ni se absorbe en forma continua sino en cantidades discretas llamadas "cuantos". Por lo tanto, según el modelo de Planck, la energía de una radiación es:

$$\varepsilon = n h \nu \quad (6)$$

donde n es un número entero positivo que indica el número de cuantos; ν es la frecuencia de la radiación y h es una constante de proporcionalidad que más tarde se comprobó era una constante universal y fue llamada constante de Planck en honor del físico alemán. El valor de esta constante es:

$$h = 6.627 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (7)$$

Actualmente a los cuantos de luz se los llama *fotones*. La intensidad de un haz de luz está dada por el número de fotones que pasan por una determinada sección del espacio por unidad de tiempo, a mayor intensidad mayor es el flujo de fotones. La energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la onda y la constante de proporcionalidad es la constante de Planck, por lo tanto se puede escribir, para la energía de un fotón la siguiente expresión:

$$E = h \nu \quad (8)$$

Según esta expresión, un fotón de radiación electromagnética de la zona del ultravioleta tiene más energía que el de la zona correspondiente al visible. Por ejemplo, un fotón de luz azul, cuya frecuencia es $6.4 \cdot 10^{14}$ Hz tiene una energía dada por la ecuación 8:

$$E = 6.627 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 6.4 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 4.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Nuestro ojo percibe distintos colores pues sus fotones, al tener diferente energía, produce distintos efectos en nuestra retina. En la *Tabla 3.3* se muestran las frecuencias, longitudes de onda y energía de los fotones de una serie de radiaciones electromagnéticas.

Tipo de radiación	Frecuencia ν [10^{14} Hz]	Longitud de onda λ [nm]	Energía por fotón [10^{-19} J]
Rayos X	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
Rayos Ultravioleta	8.6	350	5.7
Luz visible			
violeta	7.1	420	4.7
azul	6.4	470	4.2
verde	5.7	530	3.8
amarillo	5.2	580	3.4
naranja	4.8	620	3.2
roja	4.3	700	2.8
Infrarroja	3.0	1000	2.0
Microondas y ondas de radio	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3 \cdot 10^6$	$\leq 10^{-3}$

Tabla 3.3: Características de algunas radiaciones electromagnéticas.

Para facilitar la comprensión de la magnitud de la energía de un fotón podemos analizar el caso de una lámpara incandescente común que emite 25 J de luz amarilla en 1 segundo. Por lo tanto, el número de fotones emitidos es:

$$n_f = \frac{E_T}{E_o} = \frac{25\text{J}}{3.4 \cdot 10^{-19}\text{J}} = 7.4 \cdot 10^{19} \frac{\text{fotones}}{\text{s}} \approx 10^{20} \frac{\text{fotones}}{\text{s}}$$

Donde n_f es el número de fotones, E_T la energía total y E_o la energía de un fotón. En conclusión, cada vez que encendemos una lámpara común ésta emite aproximadamente 10^{20} fotones de luz amarilla por segundo, a este número de fotones debemos sumarle el número de fotones que la lámpara emite en las otras longitudes de onda del espectro lo que lleva el número total a una cifra extraordinariamente grande.

Otro fenómeno físico que no podía ser explicado mediante la física clásica y era conocido desde hacía tiempo es el *efecto fotoeléctrico*. Este fenómeno consiste en la expulsión de electrones de un material cuando es iluminado con radiación electromagnética. En la *Figura 3.9* se muestra un esquema de este fenómeno.

Los resultados experimentales claramente mostraban que había un retardo medible entre la iluminación y la eyección de electrones, llamados *fotoclectrones*, y que para producir el efecto se requería una radiación de frecuencia mayor que una frecuencia denominada umbral. Estos hechos no podían ser explicados con los principios de la Física clásica.

Einstein explicó el efecto fotoeléctrico utilizando el concepto, recién presentado por Planck, de los cuantos y fotones con lo que pudo encontrar las ecuaciones que describían cuantitativamente al efecto fotoeléctrico.

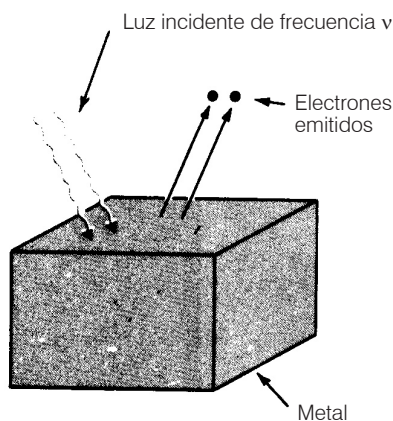


Figura 3.9: Esquema del efecto fotoeléctrico.

Tal como se dijo al comienzo de este punto, se ha observado experimentalmente que la luz cuando interactúa con átomos y moléculas es absorbida, incluso por debajo de las frecuencias que provocan la emisión de electrones (*fotomisión*). También se dijo que la forma en que se registra la absorción de luz se denomina espectro de absorción y cuando a la materia se le entrega energía ésta emite radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda y al espectro obtenido se lo denomina espectro de emisión.

El espectro de emisión del hidrógeno se caracteriza por líneas ubicadas a determinadas frecuencias. Los espectroscopistas habían logrado representar el espectro de emisión del hidrógeno mediante una ecuación empírica que permitía el cálculo de las frecuencias o de los números de onda ($1/\lambda$) mediante un par de números enteros. La ecuación obtenida para el número de onda es la siguiente:

$$\bar{\nu}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad (9)$$

Donde m y n son números enteros que cumplen con la condición: $m > n$; R_H es una constante denominada constante de Rydberg. Cada conjunto de líneas espectrales había sido estudiado por distintos espectroscopistas y dichos conjuntos de líneas eran nombrados según quién lo había estudiado y analizado. En la Tabla 3.4 se dan los valores de n y m y el nombre de la serie que generan.

n	m	serie
1	2,3,4	Lyman
2	3,4,5	Balmer
3	4,5,6	Paschen
4	5,6,7	Brackett
5	6,7,8	Pfund

Tabla 3.4: Series de líneas del espectro de emisión del Hidrógeno.

En forma bastante resumida hemos mostrado el conocimiento que se tenía de algunos hechos experimentales y las teorías que se construían para su explicación. A continuación se desarrolla un modelo que permitió explicar el espectro de emisión del hidrógeno, más precisamente la ecuación 9, y que constituye la primera teoría cuantitativa y que al mismo tiempo proponía una imagen de la forma en que las partículas fundamentales se distribuían en el átomo.

3.4. Modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno

Según Rutherford, el átomo estaba constituido por un núcleo que concentra la masa del átomo y está formado por protones, partículas con carga positiva, y neutrones, partículas con casi la misma masa que los protones pero sin carga (partículas que serían descubiertas más tarde); y fuera del núcleo se encuentran los electrones, partículas muy pequeñas con carga negativa.

El modelo de Rutherford era de carácter cualitativo y no permitía progresar más en el conocimiento cuantitativo del comportamiento de la materia.

En 1913 Niels Bohr propuso un nuevo modelo para explicar el espectro de emisión del hidrógeno en forma cuantitativa. Este modelo, si bien muy simple desde el punto de vista pictórico y matemático, constituía una propuesta audaz pues incorporó una de las ideas que había expuesto Planck.

Según el modelo de Bohr, en el átomo de hidrógeno el electrón gira en órbitas circulares alrededor del núcleo, que a los fines del modelo se considera en una posición fija.

Dado que el electrón y el núcleo son partículas con cargas eléctricas de signo opuesto se deben atraer con una fuerza que es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que los separa:

$$F_e = - \frac{e^2}{r^2} \quad (10)$$

Donde F_e , es la fuerza electrostática, e es la unidad de carga, recuerde que tanto el núcleo de hidrógeno y el electrón tienen una unidad de carga cada uno, y r es la distancia que los separa.

Dado que el electrón gira en una órbita circular alrededor del núcleo está sometido a la acción de la fuerza centrífuga que depende inversamente del radio de la órbita:

$$F_c = - \frac{m_e v^2}{r} \quad (11)$$

Donde F_c , es la fuerza centrífuga; m_e es la masa del electrón, v su velocidad y r el radio de la órbita.

Como el electrón no cae al núcleo por efecto de la fuerza de atracción sino que se mantiene en una órbita circular, es evidente que la fuerza de atracción es compensada por la fuerza centrífuga por lo que se puede escribir, igualando las ecuaciones 10 y 11:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \therefore \quad m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \quad (12)$$

La ecuación 12 muestra la condición que debe cumplirse para que una órbita sea estable, es decir que permita que el electrón gire alrededor del núcleo indefinidamente.

La energía total, E , del electrón en una órbita de Bohr, es la suma de la energía cinética, E_c , (debida al movimiento del electrón) más la potencial, E_p , (debida a la atracción con el núcleo). Por lo tanto, se puede escribir:

$$E = E_c + E_p \quad (13)$$

Las expresiones para las energías cinética y potencial son las siguientes:

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad E_p = - \frac{q_1 q_2}{r} = - \frac{e^2}{r} \quad (14)$$

Como q_1 y q_2 son las cargas del electrón y del núcleo y ambos son iguales se las reemplaza por su valor, e . Con las expresiones 13 y 14 se puede calcular la energía total del electrón que resulta:

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{r} = - \frac{e^2}{2r} \quad (15)$$

Según la ecuación 15 todas las energías son permitidas o lo que es lo mismo, cualquier órbita es posible, es decir todos los valores de radio son aceptables desde $r = 0$ hasta $r = \infty$. Hasta aquí el modelo no explica el espectro del átomo de hidrógeno por lo

que Bohr agregó una suposición adicional. Basado en las ideas de Planck, Bohr postuló que el momento angular del electrón ($m_e v r$) sólo puede tomar valores determinados, discretos o en otras palabras, el momento angular del electrón está cuantizado. La unidad de momento angular es: $h/2\pi$ o $\leftarrow = h/2\pi$ donde h es la constante de Planck. Este enunciado se traduce en la expresión siguiente que indica que el momento angular del electrón debe ser un múltiplo entero, n , de la unidad de momento angular:

$$m_e v r = n \leftarrow \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (16)$$

al número n se lo denominó *número cuántico principal* y de la ecuación 16 resulta que el electrón no puede tener cualquier velocidad y ésta queda determinada por la ecuación siguiente:

$$v = \frac{n h}{2 \pi m_e r} \Leftrightarrow m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \quad (17)$$

Donde todos los símbolos tienen el significado dado previamente. Reemplazando en la ecuación 15 podemos calcular la energía total del electrón y el radio de las órbitas permitidas. Las expresiones finales son las siguientes:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi m_e e^2} \quad E = - \frac{2 \pi^2 e^4 m_e}{n^2 h^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (18)$$

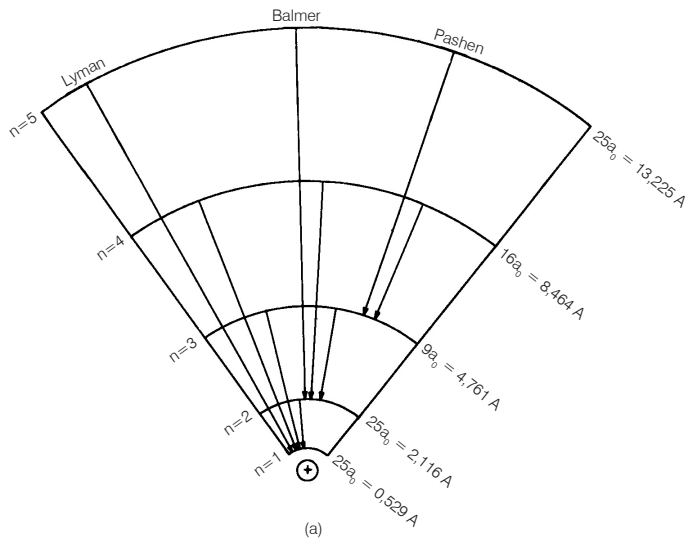


Figura 3.10.a: Esquema de las órbitas para el átomo de hidrógeno obtenidas con el modelo de Bohr.

La imagen del átomo de hidrógeno del modelo de Bohr es que el electrón tiene algunas órbitas permitidas en las cuales puede permanecer en forma indefinida y a cada una de ellas le corresponde un valor bien definido de energía denominado *nivel de energía*. En las Figuras 3.10a y 3.10b se muestran esquemas de las órbitas permitidas y los correspondientes niveles de energía.

En este modelo, la órbita de menor energía corresponde a $n = 1$ por lo que a este nivel se lo denomina nivel de energía fundamental o simplemente *nivel fundamental*. Si se le entrega energía al electrón, éste no podrá permanecer en la órbita en que encontraba y deberá pasar, saltar, a una órbita con la energía adecuada. En otras palabras, el electrón sufre una transición a un nivel más alto de energía. A estos niveles de energía que se encuentran por encima del estado fundamental se los denomina *estados* o *niveles excitados*. El electrón que ocupa un nivel excitado no se encuentra en una situación estable por lo que espontáneamente tratará de retornar al nivel fundamental. Esto puede hacerlo si pierde parte de su energía bajo la forma de radiación electromagnética. A la diferencia de energía entre dos niveles se la denomina *energía de transición*.

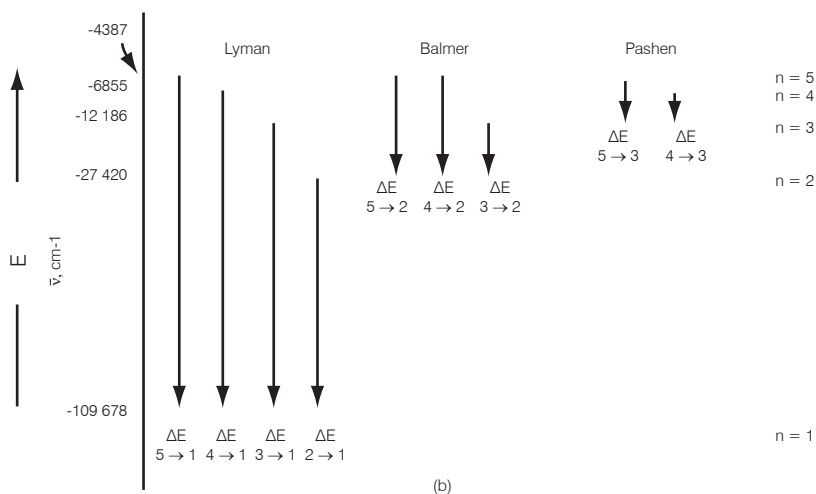


Figura 3.10.b: Esquema de los niveles de energía para el átomo de hidrógeno obtenidas con el modelo de Bohr.

La ecuación 18 permite calcular la energía de transición entre dos niveles y, por lo tanto, determinar el número de onda de la radiación electromagnética que se emite, si el electrón pasa a un nivel de energía menor, o se absorbe si el electrón pasa a un nivel excitado de mayor energía. Sea la energía de un nivel E_i y la del otro nivel involucrado en la transición electrónica E_j , se puede escribir:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (19)$$

ΔE será positivo o negativo según sea el tipo de transición (absorción o emisión). Note que si n_1 es menor que n_2 significa que el electrón ha pasado a una órbita de mayor energía por absorción de un cuanto de radiación electromagnética cuya energía y número de onda son:

$$\Delta E = h \bar{\nu} c$$

$$\bar{\nu}_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{c h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (20)$$

Si se compara la ecuación 9, que describe el espectro del átomo de hidrógeno, se observa que es idéntica a la ecuación 20 que resulta del modelo de Bohr. Por analogía de términos se encuentra que la constante de Rydberg, que era una constante empírica, adquiere significado físico a través del modelo de Bohr. La expresión correspondiente es la que sigue:

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{c h^3} = 109737 \text{ cm}^{-1} \quad (21)$$

El muy buen acuerdo entre el valor experimental de la constante de Rydberg ($R_H = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$) y el obtenido de la ecuación 21 es otra de las pruebas a favor del modelo de Bohr.

Como ejemplo de la validez de la ecuación 20 se puede calcular la longitud de onda de la luz emitida por el átomo de hidrógeno para la transición desde el nivel de energía correspondiente a $n = 4$ al nivel con $n = 2$. El resultado obtenido es $\lambda = 486 \text{ nm}$ que corresponde a la línea verde en el espectro de emisión del hidrógeno. Si se repite el cálculo pero para la transición desde $n = 4$ al nivel fundamental ($n = 1$), la longitud de onda obtenida es 97.3 nm que corresponde a la región del ultravioleta y por lo tanto no es visible para el ojo humano.

De la ecuación 20 también se puede calcular la energía o potencial de ionización del átomo de hidrógeno. En efecto si se realiza la transición desde el nivel fundamental, $n = 1$, a $n = \infty$ lo que sucede es que se ha separado al electrón del átomo, es decir, se lo ha ionizado. Reemplazando estos valores de n en la ecuación 20 se obtiene el valor de $2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, que coincide con el valor de la constante de Rydberg expresada en Joules. Si se expresa esta energía por kJ/mol (multiplicando por el número de Avogadro y dividiendo por 1000) se obtiene 1310 kJ/mol , valor que coincide exactamente con el experimental.

El modelo de Bohr fue rápidamente aceptado pues era el primero que permitía realizar cálculos cuantitativos comparables con resultados experimentales y que incluyera una imagen de la estructura del átomo. Sin embargo, en muy poco tiempo se conocieron otros hechos experimentales que mostraron que este modelo no era del todo correcto. Entre ellos

estaba el problema planteado cuando se determinaba el espectro de emisión o de absorción del hidrógeno en presencia de un campo eléctrico o magnético. De hecho, el espectro sufría alteraciones en la posición de las líneas que no podían ser explicadas por el modelo de Bohr. A este fenómeno se lo denominó efecto Zeeman en honor de su descubridor.

Fue Sommerfeld quién encontró una solución parcial al problema mediante la introducción de órbitas elípticas además de las circulares que había postulado Bohr. De esta forma el modelo superó, con esta mejora, los problemas planteados por estos experimentos. Un poco más tarde, o casi simultáneamente, se terminó de consolidar la idea de que la mecánica cuántica era la mejor solución con lo que el modelo de Bohr fue abandonado. Tal como dijimos al comienzo de este capítulo, el modelo de la mecánica cuántica es lo que hoy se considera como más adecuado, sin embargo, su tratamiento no es necesario para comprender los temas tratados en este libro por lo que dejaremos la cuestión de la estructura de los átomos en este punto.

3.5. Moléculas y enlace químico

Con el conocimiento adquirido sobre la estructura de los átomos surgen una serie de preguntas respecto a las moléculas, en particular sobre su formación y composición. ¿Por qué se forma una molécula? ¿Por qué las moléculas tienen la composición que tienen? ¿Por ejemplo, por qué la molécula de hidrógeno es H_2 y no H_3 o cualquier otra cosa?

Responder a estas preguntas no lleva a estudiar el enlace químico y las variables que gobiernan la formación de moléculas.

Para responder a estas preguntas realizamos, en primer lugar, un experimento ideal, y al mismo tiempo muy simple, que consiste en acercar dos átomos de hidrógeno desde una distancia de separación infinitamente grande y a intervalos regulares determinar la energía del sistema. El resultado que se obtiene se resume en la Figura 3.11 en donde se representa la energía total del sistema en función de la distancia que separa a los dos átomos de hidrógeno.

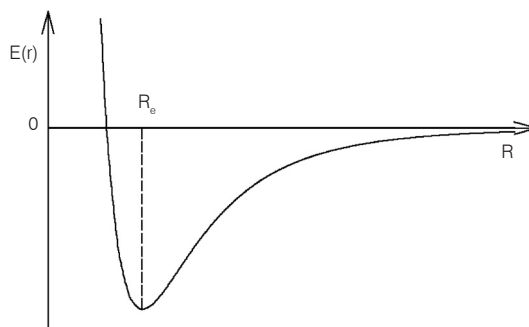


Figura 3.11: Energía total de dos átomos de hidrógeno.

Cuando la distancia de separación es muy grande no existe ningún tipo de interac-

ción entre los dos átomos y a la energía del sistema en dicha situación se le asigna el valor cero. Esta situación significa que las propiedades de cada átomo son independientes de la presencia del otro. La *Figura 3.11* muestra que al disminuir la distancia entre los átomos la energía del sistema comienza a disminuir debido a que ambos átomos comienzan a interactuar, es decir, a afectarse mutuamente. Al llegar a una distancia de separación, indicada como R_e , la energía adquiere su valor mínimo y si se pretende acercar los átomos un poco más, la energía rápidamente aumenta y de ser *atractiva* (valores negativos) pasa a ser *repulsiva* (valores positivos).

El mínimo de la curva de energía indica que hay una situación de equilibrio en la cual los átomos forman un conjunto que es más estable que los átomos separados. Este conjunto o agrupación es lo que se conoce como *molécula*. Al repetir este experimento pero utilizando dos átomos de helio el resultado obtenido se muestra en la *Figura 3.12*.

Sí se compara este resultado con el que se obtuvo para el caso de dos átomos de hidrógeno se observa inmediatamente que no aparece un mínimo en la curva de energía total para ninguna distancia. Esto significa que los átomos de helio no alcanzan una disposición en el espacio que les resulte más favorable que estando separados, dicho en otros términos, no se forma una molécula de helio que contenga dos átomos.

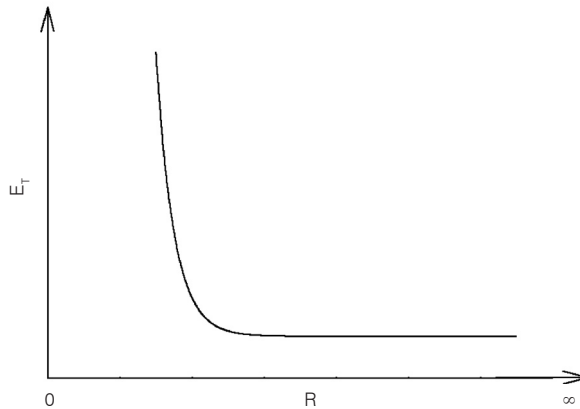


Figura 3.12: Energía total para un sistema de dos átomos de helio.

Cabe preguntarnos ahora el porqué de la disminución de la energía cuando se acercan dos átomos de hidrógeno. La respuesta a esta cuestión se encuentra en la misma naturaleza eléctrica de los átomos. En efecto, cada átomo de hidrógeno está compuesto por un núcleo con carga positiva y un electrón con carga negativa fuera del núcleo. Recordemos que cargas de igual signo se repelen mientras que las de signo opuesto se atraen, en la ecuación 14 se muestra la expresión para calcular la energía de interac-

ción entre dos cargas eléctricas. Una propiedad de las cargas eléctricas es que no son selectivas, es decir, no distinguen el origen de una carga cualquiera que se encuentra a una cierta distancia y por lo tanto cuando los dos átomos se acercan cada núcleo, además de atraerse con el electrón propio, lo hacen con el del otro átomo. Simultáneamente, los electrones por un lado y los núcleos por el otro, que tienen cargas de igual signo, se repelen mutuamente. En este caso existe una distancia de separación de los dos átomos a la cual las atracciones y las repulsiones se compensan y el conjunto es más estable con lo que se tiene la formación de una molécula.

Este mismo razonamiento podría aplicarse a cualquier molécula aunque su implementación es muy compleja. De hecho, para una agrupación de tres o más átomos, hay que analizar distintas configuraciones (disposición en el espacio de los átomos) para saber si la curva de energía total presenta un mínimo o no.

Es posible, basados en este criterio, definir a la molécula como una agrupación de átomos en la cual las atracciones y repulsiones entre núcleos y electrones se compensan y la agrupación resulta más estable que los átomos separados.

Del razonamiento expuesto también surge el concepto de *enlace químico* como el efecto de la atracción electrostática entre las partículas que componen los átomos.

La siguiente cuestión que surge en el estudio del enlace químico se refiere a cómo se distribuyen los electrones en las moléculas. Si bien la respuesta, aceptada por la ciencia actual, la brinda la teoría de la mecánica cuántica ya se dijo antes que no será abordada en este texto. Sin embargo se deben exponer algunas consideraciones que serán útiles para comprender mejor el enlace químico, las propiedades de los compuestos, y además para compatibilizar el lenguaje empleado en muchos libros de texto.

El modelo que hemos presentado para explicar la formación de moléculas o lo que es lo mismo para la formación del enlace químico nada dice acerca de cómo se distribuyen los electrones en la molécula. Lo primero que se debe aclarar es que no todos los electrones de un átomo se ven afectados de la misma manera cuando dicho átomo se une a otro para formar un enlace. Para átomos con muchos electrones éstos se irán ubicando a distancias crecientes del núcleo de manera que se haga mínima la energía de repulsión entre ellos al mismo tiempo que se hace máxima la energía de atracción con el núcleo. Esto conduce a que algunos electrones se encuentren más alejados del núcleo y por lo tanto estén más propensos a sufrir cambios en sus estados cuando el átomo se une para formar una molécula. A estos electrones más externos se los suele denominar *electrones de valencia*.

En principio se puede decir que una vez que se forma un enlace entre dos o más átomos, los electrones de valencia de cada átomo ya no pertenecen a uno sino a los dos átomos que se han unido. Sin embargo, dado que los átomos de los distintos elementos tienen diferentes potenciales de ionización y afinidades electrónicas es de esperar que cada uno atraiga con distinta fuerza a los electrones. Recordemos que el potencial de ionización es una medida de la fuerza con la que un átomo retiene a sus electrones, mientras que la afinidad electrónica estima la tendencia que muestra un átomo a captar o incorporar un electrón.

Una medida de esta fuerza o tendencia a atraer electrones fue definida por el químico norteamericano Linus Pauling quién construyó una escala asignando valores a cada elemento de la Tabla Periódica de lo que él denominó *electronegatividad*. El elemento más electronegativo, en esta escala, es el flúor al que se le asigna el valor 4. Otro químico norteamericano, Robert Mulliken desarrolló la idea y definió la electronegatividad de los elementos como el promedio entre la afinidad electrónica y el potencial de ionización. En este esquema, si un elemento tiene una gran afinidad electrónica y un alto potencial de ionización tenderá a atraer fuertemente a sus electrones; por oposición, si el elemento tiene bajo potencial de ionización y baja afinidad electrónica, éste atraerá más débilmente a sus electrones.

El hecho de que cuando se forma un enlace entre dos átomos de elementos diferentes se genera una distribución asimétrica de los electrones que participan en el enlace. En este caso se dice que el enlace químico muestra una cierta polaridad o que el enlace es *polar*. El grado de polaridad del enlace dependerá de la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos; cuanto mayor sea dicha diferencia mayor será el carácter polar del enlace. Obviamente, si los átomos que se unen son iguales, como ocurre en la formación de la molécula de hidrógeno, esta polaridad no existe y la distribución de los electrones es uniforme entre ambos átomos.

Las primeras teorías que intentaban explicar el enlace químico eran de carácter empírico y se basaban en un intento por generalizar las propiedades de determinados grupos de compuestos. Esto condujo a la postulación de distintos tipos de enlaces cuyos nombres aún se conservan pero más para caracterizar a los grupos de compuestos que al enlace propiamente dicho.

Retornando la cuestión de la polaridad del enlace se pueden visualizar dos situaciones extremas, una en la cual un átomo pierde un electrón que es captado por el átomo con el que forma la unión; el otro extremo corresponde al caso en que los átomos que se unen son iguales. En el primer caso la distribución de los electrones es altamente asimétrica dando origen a lo que se denominaba *enlace iónico* que era característico de ciertos compuestos que entre otras propiedades mostraban: altas temperaturas de fusión y ebullición, se disolvían en agua generando iones en la solución, etc. En el otro caso extremo, la distribución de los electrones es simétrica con respecto a ambos átomos y a esta situación, que también caracterizaba a un cierto grupo de compuestos, se lo denominó *enlace covalente*.

El problema más grave que se encuentra en esta forma de dividir al enlace químico en distintas clases o tipos radica en el hecho de que no es posible fijar un límite claro entre ambas situaciones.

3.5.1. Algunas características del enlace químico

El enlace que se forma entre dos átomos tiene algunas propiedades que resultan útiles para su caracterización. Entre dichas propiedades se pueden mencionar: la *longitud de enlace*; la *energía de enlace* y finalmente, el *orden de enlace*.

Como se muestra en la *Figura 3.11* cuando se forma una molécula los átomos adoptan una disposición en el espacio que define las distancias entre ellos. Se puede definir la lon-

gitud de un enlace como la distancia que separa a los átomos, en su estado fundamental, medida como la distancia entre sus núcleos. Cuanto mayor sea la fuerza del enlace menor será la longitud del mismo, es decir, los átomos estarán más cerca uno del otro.

A la energía necesaria para separar dos átomos que se encuentran unidos por medio de un enlace químico se la denomina energía de enlace. Es trivial que cuanto más fuertemente se atraigan los átomos mayor será la energía que hay que suministrar para romper el enlace y separar a los átomos.

Si-Si (silicio) E: 192 kJ/mol

C-C (diamante) E: -347 kJ/mol

C-C (grafito) E: -475 kJ/mol

Na-Cl (cloruro de sodio) E: -785 kJ/mol

Finalmente, otra característica del enlace químico surge del hecho que no siempre los átomos se unen mediante un solo enlace sino que forman más de uno. En estos casos lo más común es encontrar átomos que están unidos de tal forma que un número mayor de electrones está involucrado y se puede imaginar que esos átomos están unidos por dos enlaces o un doble enlace. Existen ejemplos de moléculas en las cuáles algunos átomos están unidos entre sí por hasta tres enlaces (enlace triple). El orden de enlace se define como el número de enlaces formados entre dos átomos. En la *Figura 3.13* se muestran algunas moléculas y los enlaces entre cada uno de los átomos, para algunos se han indicado los órdenes de enlace.

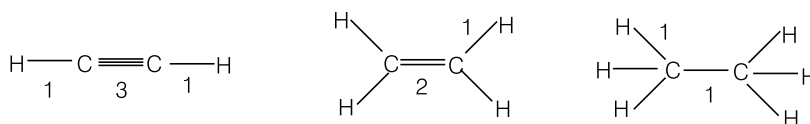


Figura 3.13: Ordenes de enlace en algunas moléculas simples.

Todas estas características están vinculadas entre ellas de manera que se puede decir, con carácter de generalización que, a mayor orden de enlace corresponde una mayor energía de enlace y por lo tanto una menor longitud de enlace. La inversa también es válida, a menor orden de enlace menor energía y mayor longitud de enlace.

	long (Å)	Orden	E(kJ/mol)
C - C etano	1.536	1	-347
C = C eteno	1.339	2	-615
C ≡ C etino	1.208	3	-812

3.5.2. Momento dipolar y polaridad del enlace químico

Es conveniente idear alguna escala cuantitativa para expresar la polaridad de los enlaces químicos. La cantidad buscada es la que se conoce como momento dipolar que mide la magnitud de la separación de cargas eléctricas. El momento dipolar se define como la suma del producto de las cargas por la distancia que las separa. En lenguaje matemático es:

$$\mu = \sum q^2 d \quad (22)$$

Donde μ es el momento dipolar, q la magnitud de las cargas y d la distancia que las separa. Si la distancia se expresa en cm y las cargas en unidades electrostáticas de carga (ues) las unidades del momento dipolar son ues.cm. Por conveniencia y en vista que el momento dipolar siempre es del orden de 10^{-18} ues.cm, se ha definido como unidad de momento dipolar al Debye (D), de modo que $1 \text{ D} = 10^{-18}$ ues.cm. En la *Tabla 3.5* se muestran algunos ejemplos de momentos dipolares.

Molécula	μ [D]
LiH	5.88
HCl	1.07
HI	10.38
NO	0.15
ClF	0.88
KI	9.24

Tabla 3.5: Momento dipolar de algunas moléculas diatómicas.

A mayor valor del momento dipolar mayor es la asimetría de la distribución de electrones o dicho de otra forma, mayor es la separación de cargas. En el caso de moléculas diatómicas (formadas por dos átomos) la determinación experimental del momento dipolar conduce a la determinación del momento del enlace y puede ser vinculado directamente con la polaridad del enlace. En cambio, en moléculas poliatómicas el valor del momento dipolar resulta de componer los momentos dipolares de cada enlace de modo que el valor observado es un promedio vectorial. Este valor no puede ser asociado a ninguno de los enlaces existentes en la molécula en forma cuantitativa. También se debe señalar que el momento dipolar de una molécula puede ser cero pero esto no significa que los enlaces no sean polares sino que las distintas componentes se anulan por la geometría de la molécula (propiedades de simetría).

Problemas y preguntas

3.1. Problemas resueltos

P-1. ¿Cuántos electrones, protones y neutrones hay en cada uno de los siguientes elementos: ${}^{12}_6\text{C}$; ${}^{40}_{20}\text{Ca}$; ${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$?

Los subíndices y superíndices que se colocan a los símbolos de los elementos indican:



donde A es el número nucleónico; Z el número atómico y el número de neutrones, n, está dado por:

$$n = A - Z$$

Aplicando las definiciones se obtienen las respuestas buscadas. En el caso del ${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$ se debe tener en cuenta que este átomo ha perdido dos electrones para convertirse en un ion.

Respuestas: ${}^{12}_6\text{C}$: 6 electrones, 6 protones y 6 neutrones; ${}^{40}_{20}\text{Ca}$: 20 electrones, 20 protones y 20 neutrones; ${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$: 18 electrones, 20 protones y 20 neutrones.

P-2. Especificar la frecuencia, longitud de onda y velocidad en el vacío de las radiaciones electromagnéticas correspondientes a la luz azul ($\lambda = 500 \text{ nm}$) y a una transmisión de radio FM de frecuencia, ν , 91.5 MHz.

La velocidad de la luz en el vacío se obtiene de la relación:

$$c = \nu \lambda = 3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

La frecuencia de la luz azul se obtiene de la expresión anterior, despejando ν . Previamente se convierte la longitud de onda a metros, luego se reemplaza en la expresión indicada y se obtiene:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{500 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6.0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Para obtener la longitud de onda de la radiación correspondiente a la transmisión FM se convierten las unidades a Hz (s^{-1}). El prefijo M (mega) corresponde a 10^6 , por lo tanto la frecuencia de esta radiación es $91.5 \cdot 10^6$ Hz, reemplazando en la primera ecuación se obtiene:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{91.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}} = 3.28 \text{ m}$$

P-3. Calcular la energía de los fotones asociados a las radiaciones electromagnéticas del problema anterior.

En ambos casos la energía se vincula con la frecuencia de la radiación a través de la ecuación:

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

La constante de Planck, h , vale $6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s; reemplazando en esta ecuación los valores numéricos correspondientes se obtiene, para la luz azul:

$$E = \frac{h c}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \cdot 3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{500 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3.98 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Para la transmisión de radio la energía resulta:

$$E = h \nu = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 91.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 6.06 \cdot 10^{-26} \text{ J}$$

P-4. En el espectro de emisión del átomo de hidrógeno, la serie espectral con $n_1 = 2$ se denomina serie de Balmer y se observa en la región visible del espectro. Calcular el valor de la longitud de onda de la línea espectral correspondiente a la transición desde $n_{II} = 5$.

En el modelo de Bohr el número de onda de una transición entre niveles con número cuántico principal n_1 y n_{II} está dado por:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right)$$

y el número de onda es la inversa de la longitud de onda:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Sabiendo que $R_H = 1.10 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ y reemplazando los valores numéricos en la primera ecuación se obtiene para la longitud de onda el valor **434.78 nm**.

3.2. Problemas propuestos

P-5. Un elemento tiene, en el núcleo, 78 neutrones y 58 protones. ¿Cuál es elemento y cuántos electrones tiene?

Respuesta: El elemento es el cerio (Ce) y tiene 58 electrones.

P-6. Un átomo perdió dos electrones y el ion producido tiene 54 electrones. a) ¿Cuál es el símbolo del elemento y cómo se llama? b) ¿Cuántos protones tiene en el núcleo?

Respuesta: a) El elemento es el bario y su símbolo es Ba. b) 56 protones.

P-7. ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación emitida por una lámpara de arco de mercurio si la frecuencia de la radiación es $\nu = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$?

Respuesta: $\lambda = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ o 200 nm o 2000 Å.

P-8. Determinar la diferencia de energía que hay entre los niveles $n = 3$ y $n = 5$ del átomo de hidrógeno.

Respuesta: $1.55 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 1.55 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

P-9. Si el electrón del átomo de hidrógeno realiza la transición entre los niveles con $n=2$ y $n=1$, determine el número de onda de la radiación emitida.

Respuesta: $8.23 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$

P-10. Calcular el valor del momento dipolar del HCl sabiendo que la distancia internuclear es 1.27 Å. En base al resultado obtenido y sabiendo que el momento dipolar experimental del HCl es 1.03 D determine el % de carácter iónico de esta molécula.

Respuesta: $\mu = 6.1 \text{ D}$; % carácter iónico = 17%

P-11. El uranio natural tiene tres isótopos:

Isótopo	Masa del isótopo (u)	% abundancia
^{234}U	234.0409	0.0057
^{235}U	235.0439	0.72
^{238}U	238.0508	99.27

Calcular la masa atómica del elemento uranio.

Respuesta: 238,02

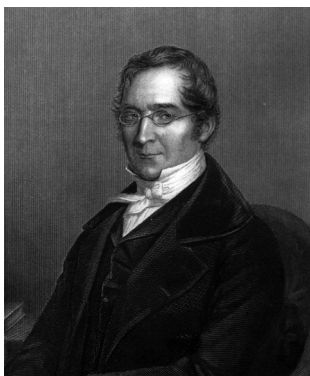
P-12. Para ionizar un átomo de sodio se necesitan $8.22 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. ¿Cuál debería ser la longitud de onda, en nm, de una luz capaz de ionizar a un átomo de sodio? Dato: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para ionizar Na: $8.22 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ $\lambda?$ (nm) $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Respuesta: 241 nm

Los protagonistas

Joseph Louis Gay-Lussac (1778 - 1850)



Gay-Lussac creció en medio de dos revoluciones: la Francesa y la de la Química. Su padre, un abogado en muy buena posición económica, proveyó a su hijo con una excelente educación; sin embargo, todo el bienestar fue interrumpido cuando su tutor escapó y su padre fue encarcelado por los revolucionarios. A pesar de todo se benefició del nuevo orden cuando fue seleccionado para asistir a la Escuela Politécnica, una institución creada por la Revolución Francesa orientada a crear líderes en ciencia y tecnología. En la misma se encontraban entre sus mentores personas de la talla de Pierre de Laplace y Claude Louis Berthollet, entre otros científicos convertidos a la química del oxígeno por Lavoisier. La carrera científica y docente de Gay-Lussac comenzó en la misma institución donde se educó.

Compartió el interés de Lavoisier por el estudio cuantitativo de las propiedades de los gases. Como consecuencia de su primer gran proyecto de investigación, Gay-Lussac descubrió la ley que se conoce como Ley de Charles o Ley de Charles-Gay-Lussac. El nombre de Charles aparece ligado pues fue él quien descubrió esta ley pero nunca había publicado sus resultados. En 1804 realizó experimentos, desde un globo aerostático lleno con hidrógeno, a varios cientos de metros

de altura (record de altura no igualado en mucho tiempo) lo que le permitió estudiar otros aspectos de los gases. Durante estos experimentos realizó determinaciones del campo magnético terrestre, presión, temperatura y humedad a distintas alturas. También recolectó muestras de aire a diferentes alturas para luego estudiarlas desde el punto de vista químico.

En 1808 anunció lo que podría ser su mayor contribución a la ciencia cuando demostró que los gases, a presión y temperatura constante, se combinan según relaciones simples de sus volúmenes, y que los productos resultantes, si son gases, también mantienen una relación de volúmenes sencilla con los reactivos.

Junto con su colega y amigo, Luis Jacques Thénard, incursionó en la electroquímica, en particular estudiando los elementos que se descubrían por este medio. Entre otros logros, fueron ellos los que descubrieron el elemento boro al descomponer el ácido bórico utilizando potasio fundido.

Gay-Lussac tomó parte en los debates que modificaron las definiciones de Lavoisier sobre los ácidos y fomentó los estudios para analizar los compuestos orgánicos en cuanto a sus contenidos de oxígeno e hidrógeno.

Capítulo 4

Estados de agregación de la materia

La materia se presenta en la naturaleza bajo distintas formas que se conocen como estados de agregación. Históricamente los estados de agregación de la materia son tres: *gas*, *líquido* y *sólido*. Algunos científicos que estudiando el comportamiento de la materia en condiciones extraordinarias, muy altas presiones y temperaturas o muy bajas temperaturas, han encontrado comportamientos anómalos que les permitieron postular la existencia de otros estados de agregación. Esto se debe a que el comportamiento de la materia en dichas condiciones extremas no coincide con lo que se espera de un gas, líquido o sólido. Entre ellos se pueden mencionar el plasma, fluidos supercríticos, estados bidimensionales y estados unidimensionales. El plasma es un gas compuesto por partículas cargadas y neutras que conduce la corriente eléctrica.

Los fluidos supercríticos son utilizados en algunas aplicaciones industriales, fundamentalmente como solventes para extracciones debido a que se evaporan completamente, sin dejar rastros, al disminuir la presión. El fluido más utilizado, en condiciones supercríticas, es el dióxido de carbono. En condiciones ordinarias, el dióxido de carbono es un gas, sin embargo, a altas presiones y temperaturas moderadas alcanza su estado supercrítico y se transforma en un fluido con densidad similar al líquido pero manteniendo las propiedades (viscosidad y tensión superficial) del gas.

Los estados bidimensionales y unidimensionales han sido descubiertos recientemente y su estudio ha generado lo que hoy se conoce como nanotecnología.

El vapor de agua en el aire, que denominamos humedad, el agua en un río y el hielo de un glaciar son tres formas en la que aparece una misma sustancia: el agua. En todos estos casos el agua tiene las mismas propiedades químicas.

Las propiedades de cada uno de los estados de agregación se hacen evidentes cuando se estudia porqué existen gases, líquidos y sólidos y cuáles son las variables que hacen que una sustancia determinada aparezca en alguno de dichos estados de agregación.

La respuesta a esta cuestión se debe buscar en la forma en que las partículas que componen la sustancia interactúan entre ellas y en la magnitud de dichas interacciones.

Como se dijo antes, las propiedades de los gases, líquidos y sólidos se pueden justificar a través de los mecanismos de interacción que poseen las partículas que componen el sistema (átomos, moléculas, iones, o mezclas de todos).

El estado gaseoso se caracteriza porque la materia en este estado ocupa todo el volumen que la contiene al igual que toma la forma del recipiente; se requiere poca energía para cambiar el volumen de un gas por compresión o expansión; y su velocidad de difusión es muy alta.

Los líquidos en cambio tienen volumen propio pero adoptan la forma del recipiente que los contiene; son muy poco compresibles (se requiere mucha energía para disminuir el volumen de un líquido); y la velocidad de difusión es relativamente baja.

La materia en estado sólido posee un volumen propio y forma determinada; la velocidad de difusión es prácticamente nula y no son compresibles.

Los gases presentan las propiedades mencionadas pues las partículas (átomos o moléculas) que los componen interactúan muy poco entre ellas de manera que cada una se puede mover en el espacio en forma casi independiente de las demás. Al incrementarse la magnitud de las interacciones, las partículas se atraen con más fuerza, los movimientos de las partículas ya no son tan independientes y éstas tienden a reunirse de forma que las interacciones disminuyen la energía del sistema. Por eso un líquido posee un volumen propio y la velocidad de difusión es relativamente baja, sin embargo las fuerzas de interacción no son tan fuertes como para que el líquido adquiera una forma propia.

Cuando las fuerzas de interacción son máximas, las partículas no pueden moverse y se disponen en el espacio de manera que se minimiza la energía del sistema. Por esto los sólidos además de tener volumen propio también poseen forma y es posible cambiarla solo si se entrega una cantidad apreciable de energía.

Es posible cambiar el estado de agregación de una sustancia mediante un proceso físico (calentamiento, enfriamiento, compresión, expansión, etc.). Estos cambios se denominan *cambios de estado* y de ellos nos ocuparemos en el *Capítulo 8*.

La magnitud de las fuerzas de interacción, entre las moléculas, depende fundamentalmente de la estructura y composición de las moléculas que componen el sistema, de todos modos la energía involucrada en estas interacciones es mucho menor que la que corresponde al enlace químico. Por ejemplo, se requieren 16 kJ/mol para vencer las fuerzas de interacción entre las moléculas del HCl y llevarlas a la fase gaseosa, en cambio, la energía de enlace H-Cl es 431.4 kJ/mol. Este ejemplo también muestra que en un cambio físico las moléculas no sufren alteración alguna pues la energía involucrada está muy por debajo de la necesaria para romper los enlaces entre los átomos.

Las fuerzas de interacción entre moléculas neutras son de tres tipos: fuerzas dipolo-dipolo; fuerzas de dispersión de London; e interacciones por puente de hidrógeno. En general a las dos primeras se las denomina *fuerzas de Van der Waals* en honor del científico holandés que estudió las interacciones entre las moléculas de un gas.

Cuando se estudian las interacciones en disoluciones en las que hay iones presentes, se deben agregar otros tipos de interacciones que involucran iones y moléculas neutras; iones interactuando con iones, etc. De todos modos y a pesar de que las fuerzas de interacción en conjunto no superan el 20% de la energía de un enlace químico, éstas determinan el estado de agregación de las sustancias.

Todas las fuerzas de interacción son de naturaleza electrostática es decir, se originan en atracciones y repulsiones entre cargas positivas y negativas que se encuentran en las moléculas.

4.1. Fuerzas entre iones

De acuerdo con la ley de Coulomb la fuerza entre dos cargas de signo opuesto es directamente proporcional a la magnitud de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa. Si se considera que un ion con carga q_+ se encuentra a una distancia r de otro cuya carga es q_- la fuerza de origen electrostático que se ejerce entre ambos iones es:

$$F_q \propto \frac{q_+ q_-}{r^2} \quad (1)$$

De la expresión de la fuerza es posible obtener la correspondiente a la energía de interacción entre dos iones. La expresión resultante es:

$$E_q \propto \frac{q_+ q_-}{r} \quad (2)$$

4.2. Fuerzas dipolo-dipolo

Este tipo de fuerzas está presente entre moléculas neutras pero que tienen momentos dipolares. Las moléculas se orientan de manera que el extremo positivo de una queda próximo al extremo negativo de otra, de manera que la energía resultante es atractiva tal como se muestra en la *Figura 4.1 (a)*.

Si los dipolos se orientan de manera que las cargas de igual signo quedan próximas, la interacción es repulsiva, ver *Figura 4.1(b)*. Recuerde que cargas de distinto signo se atraen mientras que la de igual signo se repelen.

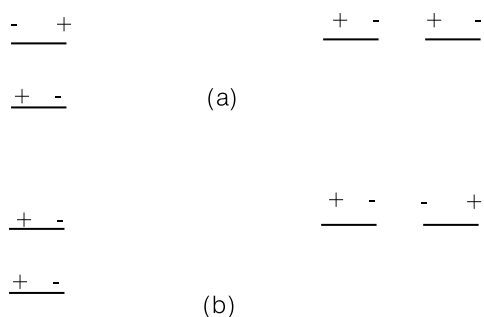


Figura 4.1: Disposición de dipolos (a) atractiva y (b) repulsiva

Si se toma el caso de un líquido, las moléculas tienen cierta libertad para moverse por lo que intentarán orientarse de manera que los dipolos se atraigan. Sin embargo esto no es posible de lograr en forma simultánea para todas las moléculas por lo que la energía de interacción dipolo-dipolo total será un promedio estadístico de las interacciones atractivas y repulsivas. Se puede afirmar que, cuanto mayor es el momento dipolar de las moléculas, mayor será el valor de la contribución de este tipo de interacción a la energía de interacción total.

Se puede demostrar que la fuerza que se ejerce entre dos dipolos varía con $1/r^4$. Si se compara con las fuerzas entre iones se observa que a medida que aumenta la distancia de separación, las fuerzas dipolo-dipolo disminuyen más rápidamente y por lo tanto serán efectivas a cortas distancias. Además estas fuerzas son de menor magnitud que las fuerzas entre cargas.

4.3. Fuerzas de interacción ion-dipolo

Cuando una molécula con momento dipolar se aproxima a un ion se establece la interacción electrostática entre las cargas parciales que conforman el dipolo y el ion. Los iones positivos son atraídos por los extremos negativos del dipolo mientras que los iones negativos son atraídos por los extremos positivos. La magnitud de la energía de interacción depende de la carga del ion, q , del momento dipolar, μ , de la molécula y de la distancia, r , que separa al ion del centro del dipolo. Se puede demostrar que esta energía de interacción está dada por la siguiente expresión:

$$E_{\mu-q} \propto \frac{q \mu}{r^2} \tag{3}$$

Este tipo de interacción es importante en las disoluciones, en solventes polares, de sustancias que se disocian.

4.4. Fuerzas de dispersión de London

Si las moléculas que forman un sistema son no polares no pueden existir fuerzas de interacción dipolo-dipolo, sin embargo, estas moléculas interactúan entre ellas sufriendo atracciones y repulsiones. El origen de estas interacciones fue propuesto por el físico alemán Fritz London en 1930. Su idea del origen de estas fuerzas de interacción se basa en que durante su movimiento alrededor de los núcleos de los átomos que forman una molécula, los electrones generan momentos dipolares instantáneos. Una molécula no polar muestra en promedio una distribución uniforme de cargas, pero sólo en promedio, dado que en algún instante de tiempo cada electrón debe estar en algún lugar y su disposición no es necesariamente uniforme lo que genera un *momento dipolar instantáneo*. Dado que los electrones se repelen entre ellos, los movimientos de los electrones en un átomo deben influenciar el de los electrones en otro átomo que se encuentra en sus proximidades. En la *Figura 4.2* se muestra, como ejemplo, la interacción entre dos átomos de helio.

Las repulsiones entre los electrones generan las distribuciones asimétricas de carga lo que a su vez induce dipolos en cada uno de los átomos (*momento dipolar inducido*). El resultado final es la aparición de interacciones atractivas entre los dos átomos que denominamos fuerzas de dispersión de London o simplemente fuerzas de dispersión.

La existencia de las fuerzas de dispersión se debe en parte a otra propiedad de los átomos y moléculas denominada *polarizabilidad*. La polarizabilidad es la facilidad con que se puede deformar la distribución de cargas en un átomo o molécula. Es evidente que si la polarizabilidad es baja, la distribución de cargas es bastante rígida, la magnitud del momento dipolar inducido por otras moléculas debe ser muy baja; por el contrario, si la polarizabilidad es alta la distribución de cargas es fácilmente deformada y la interacción de dispersión es mayor.

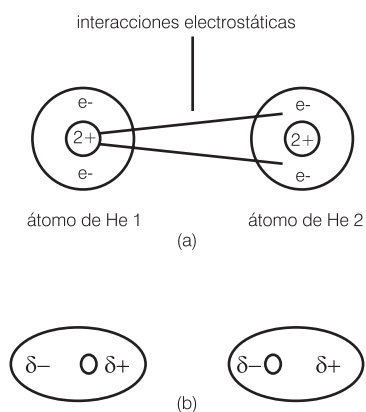


Figura 4.2: Formación de dipolos instantáneos entre dos átomos de He (a) y distribución de cargas resultante (b)

Las fuerzas de dispersión están siempre presentes sin importar si las moléculas son polares o no polares. En algunos casos, la interacción de dispersión puede ser más importante que la interacción dipolo-dipolo. En efecto, las fuerzas de London dependen con $1/r^7$ y por lo tanto solamente serán significativas a muy cortas distancias de separación.

Las fuerzas de dispersión dependen de varias características lo que hace difícil hacer una generalización para comparar su intensidad entre distintas moléculas. De hecho, estas fuerzas dependen de la masa de la molécula, su polarizabilidad y de su geometría (forma). Si las moléculas tienen tamaño y forma similares las fuerzas de dispersión son aproximadamente iguales y por lo tanto las fuerzas atractivas aumentan con la polaridad de las moléculas. Si las moléculas tienen formas y polarizabilidades similares las fuerzas de dispersión aumentan con la masa molecular.

Las fuerzas de London son responsables de que algunas sustancias condensen para formar un líquido o solidifiquen para pasar al estado sólido.

4.5. Interacción por puentes de Hidrógeno

En la Figura 4.3 se representan las temperaturas de ebullición para una serie de sustancias en función de su peso molecular. Las especies H_2X son: H_2O ; H_2S ; H_2Se y H_2Te ; mientras que las especies ZH_4 son: CH_4 ; SiH_4 ; GeH_4 y SnH_4 .

En general las temperaturas de ebullición aumentan con el peso molecular de las sustancias debido al aumento en la magnitud de las fuerzas de dispersión. En la Figura 4.3 se observa que el primer punto de la serie de especies H_2X , correspondiente al H_2O , cae fuera de la tendencia general y presenta una temperatura de ebullición mucho mayor (373 K) que el resto. De la misma forma otras sustancias como el amoníaco (NH_3) y el ácido fluorhídrico (HF) presentan temperaturas de ebullición anormales respecto de la tendencia general. El hecho que estas sustancias presenten propiedades anormales está indicando que las fuerzas de interacción entre sus moléculas son mayores que lo esperado para su fórmula química.

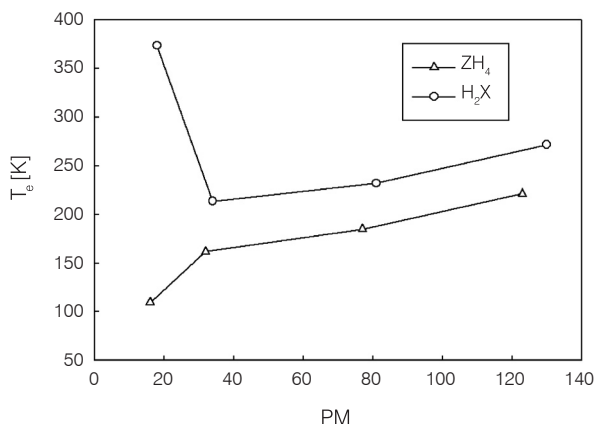
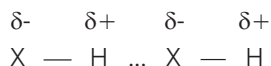


Figura 4.3: Efecto de la interacción por puente de Hidrógeno en la temperatura de ebullición de algunas sustancias.

La explicación de este fenómeno se basa en un tipo de interacción denominada enlace por *punte de hidrógeno*. Este es un tipo de interacción especial que se origina en la atracción entre el átomo de hidrógeno de una molécula y un átomo de otra molécula (usualmente átomos de flúor, oxígeno y nitrógeno).

Esquemáticamente se puede representar de la siguiente forma:



donde la línea de puntos representa el enlace por puente de hidrógeno. El enlace por puente de hidrógeno puede considerarse como una interacción atractiva de tipo dipolo-dipolo. Elementos como el flúor, oxígeno y nitrógeno son muy electronegativos y por lo tanto generan enlaces con elevada polaridad, en particular con el hidrógeno que presenta una electronegatividad baja. Otro factor que influye en la efectividad del enlace por puente de hidrógeno es el tamaño del átomo electronegativo, los tres elementos mencionados antes son los que tienen el tamaño óptimo y este tipo de interacción es máximo en sus compuestos.

La energía del enlace por puente de hidrógeno es variable y en general se puede afirmar que varía entre 8 y 32 kJ/mol. Por ejemplo, en el caso del agua es aproximadamente de 20 kJ/mol, mientras que en el fluoruro de hidrógeno alcanza el valor más alto conocido de 113 kJ/mol.

Problemas y Preguntas

En este capítulo solamente se proponen preguntas cuyas respuestas se encuentran en el desarrollo del capítulo.

4.1. Preguntas propuestas

P-1. Explique el significado del término: estado de agregación.

P-2. Indique los estados de agregación de la materia y explique las diferencias entre cada uno de ellos.

P-3. ¿Porqué algunas sustancias se presentan como gases, otras como líquidos y otras como sólidos en las mismas condiciones de presión y temperatura?

P-4. Indique qué tipos de interacciones pueden estar presentes entre las moléculas de cualquier sustancia. Indique también cuáles son más fuertes.

P-5. Explique el efecto del carácter polar de una molécula sobre las fuerzas de interacción que experimentan dichas moléculas.

P-6. Explique qué entiende por enlace puente de hidrógeno y en qué propiedades de una determinada sustancia serán más apreciables sus efectos.

P-7. Ordene, en orden decreciente de importancia, las fuerzas de interacción de acuerdo con la dependencia con la distancia que muestran cada una de ellas.

Los protagonistas

Michael Faraday (1791 - 1867)



Faraday nació en Newington Butts, condado de Surrey, en el seno de una familia muy religiosa que no contaba con medios económicos suficientes por lo que recibió poca educación formal. A temprana edad consiguió trabajo como aprendiz de encuadernador de libros en Londres, trabajo que le dio la oportunidad de leer innumerable cantidad de libros que eran llevados para su encuadernación. Entre estos libros se cuenta la sección de electricidad de la Enciclopedia Británica y el libro de Jane Marcet *Conversations on Chemistry* (esta obra es considerada como uno de los primeros libros de texto de química el que, además, fue publicado en Estados Unidos y estaba escrito en forma de diálogos). Faraday se contaba entre los muchos jóvenes londinenses que se reunían para escuchar conferencias en la Sociedad Filosófica de Londres. Uno de sus clientes le regaló, en una oportunidad, entradas para asistir a una serie de conferencias que daría Sir Humphry Davy en la Royal Society a consecuencia de lo cual Faraday concibió la idea de trabajar para él. Davy quedó impresionado por lo minucioso de las notas que Faraday había tomado de sus conferencias por lo que lo contrató como ayudante en 1813. Su primera asignación consistió en acompañar a Davy y su esposa en una gira por el continente durante la cual, en muchas ocasiones, Faraday tuvo que actuar de sirviente personal de la señora Davy. A

su regreso a Inglaterra, se desarrolló como un químico analítico y práctico. A medida que sus destrezas crecían se le asignaron mayores responsabilidades. En 1825 reemplazó en la dirección del laboratorio a Davy, quien en esa época estaba muy enfermo, y en 1833 fue invitado a encargarse de la Cátedra de Química Fuller especialmente creada para él.

Entre sus muchos logros, consiguió la licuación del cloro y del dióxido de carbono. Su investigación sobre el calentamiento e iluminación de aceites lo condujo al descubrimiento del benceno y otros hidrocarburos. También realizó experimentos sobre aleaciones del acero y vidrios ópticos.

Sin embargo, las contribuciones más conocidas se centraron en el estudio de la electricidad y la electroquímica. Este trabajo lo llevó a la creencia de la uniformidad de la naturaleza y a la interconvertibilidad de las fuerzas que él concibió desde el comienzo como campos de fuerza. En 1821 tuvo éxito en producir movimiento mecánico por medio de un imán permanente y corriente eléctrica, un ancestro del motor eléctrico. En 1831 consiguió convertir una fuerza magnética en fuerza eléctrica inventando el primer generador eléctrico de la historia. En el curso de sus intentos por probar que la electricidad producida por distintos medios era la misma, descubrió las que hoy conocemos como leyes de Faraday de la electrólisis. En 1833 junto

con William Whewell desarrolló una nueva nomenclatura para los fenómenos electroquímicos basada en términos griegos, muchos de los cuales aún se utilizan. Entre éstos están los términos ion, electrodo, etc.

En 1839 sufrió un colapso nervioso, sin embargo retornó a su trabajo, esta vez centrado en la relación entre magnetismo y luz. A pesar de que Faraday no pudo expresar sus ideas en términos

matemáticos, sus descubrimientos y pensamientos formaron las bases de las ecuaciones del electromagnetismo que entre 1850 y 1860 desarrolló James Clerk Maxwell.

En contraste con Davy, Faraday fue conocido toda su vida como una persona humilde, despreocupado por honores sociales y orgulloso de practicar la ciencia aplicando sus mejores habilidades.

Capítulo 5

Gas ideal

Comenzaremos el estudio de los distintos estados de agregación de la materia por el estado gaseoso.

Cualquier estudio que tienda a conocer el comportamiento de un material deberá encontrar una relación que vincule a la temperatura, presión, y composición con el volumen del sistema. A la relación matemática de estas magnitudes o variables del sistema se la denomina *ecuación de estado* y puede simbolizarse de la siguiente manera:

$$V = V(T, P, n_i)$$

donde V es el volumen del sistema, T la temperatura absoluta, P la presión y n_i el número de moles de cada una de las sustancias presentes (composición del sistema). $V(T, P, n_i)$ significa que el volumen es una función de las variables entre paréntesis.

En el caso de sólidos y líquidos esta ecuación es muy compleja y, en general, varía de una sustancia a otra. En cambio, para los gases, en determinadas condiciones, esta ecuación es prácticamente la misma para todos y tiene una forma muy simple desde el punto de vista matemático. Como veremos más adelante, este hecho se debe a que las moléculas del gas interactúan relativamente poco entre ellas (al menos en determinadas condiciones) haciendo que su comportamiento sea prácticamente independiente de la estructura interna de la molécula.

Para obtener la ecuación de estado de un gas se puede tomar como base una serie de leyes empíricas que describen cada un aspecto del comportamiento de un gas.

5.1. Ley de Boyle

Esta ley, deducida por el científico anglo-irlandés Rober Boyle, relaciona la presión y el volumen para una cantidad de gas fija a temperatura constante. Si se determinan los valores de presión correspondientes a distintos volúmenes de una dada cantidad de gas a temperatura constante, se obtiene la variación del volumen con la presión. La representación gráfica de estos resultados se muestra en la *Figura 5.1* de dos formas diferentes, la primera directamente la presión en función del volumen y la segunda la presión en función de la inversa del volumen ($1/V$).

Si se repite el experimento a distintas temperaturas se obtienen curvas de la misma forma pero desplazadas una respecto de la otra. Dado que cada curva fue determinada a temperatura constante se la denomina *isoterma*.

Desde el punto de vista geométrico la curva de presión versus volumen es una hipérbola equilátera cuya ecuación matemática responde a la forma:

$$x y = \text{cte.}$$

como en nuestro caso x representa al volumen e y a la presión, la ecuación anterior resulta:

$$P V = \text{cte} \tag{1}$$

donde la constante que aparece en la ecuación 1 depende de la temperatura y de la cantidad de gas utilizada en el experimento.

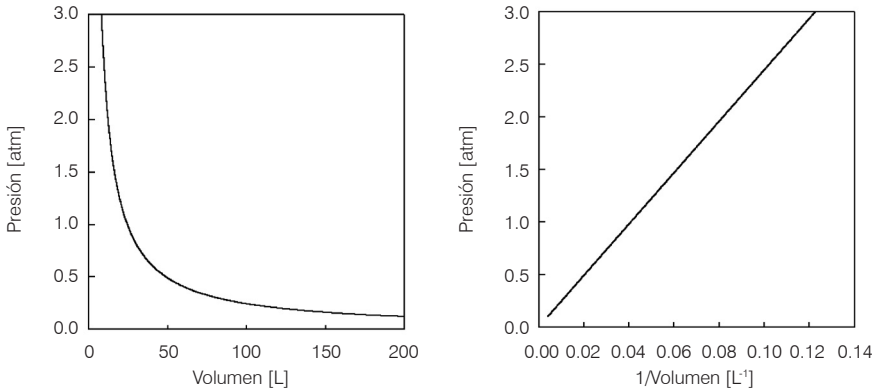


Figura 5.1: Representación de la Ley de Boyle

Una forma equivalente de representar la ecuación 1 es la siguiente, en la cual se hace explícito que la constante es función de la cantidad de gas y la temperatura:

$$P = \frac{K(m,T)}{V} \quad (2)$$

Tal como se muestra en la *Figura 5.1*, si se representa P en función de $1/V$ se obtiene una recta. Siempre que se puede es conveniente buscar la representación más sencilla que se pueda de cualquier ecuación. En este caso, esta forma de representar la ley de Boyle hace más sencillo determinar si un gas sigue o no esta ley.

5.2. Ley de Charles - Gay Lussac

Esta ley, descubierta por los científicos franceses Jacques Charles y Joseph-Louis Gay Lussac, muestra la relación que existe entre el volumen y la temperatura de una cantidad fija de gas. Si se toma una cierta cantidad de gas y se determina el volumen que ocupa a distintas temperaturas se obtiene la Ley de Charles - Gay Lussac. Los resultados obtenidos se muestran en la *Figura 5.2* para tres cantidades distintas de gas.

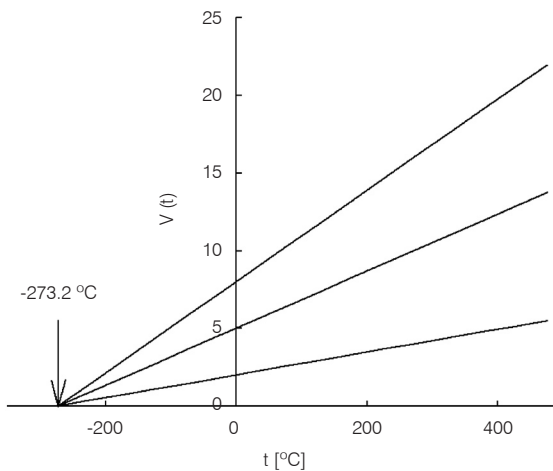


Figura 5.2: Representación de la Ley de Charles-Gay Lussac

Como se puede apreciar en la *Figura 5.2* el volumen que ocupa una dada cantidad de gas varía linealmente con la temperatura. Todas las rectas cortan al eje de la temperatura en un mismo punto que corresponde a -273.2 °C .

La expresión matemática de esta ley es simplemente la ecuación de una recta que se puede escribir de la siguiente manera:

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad (3)$$

donde V es el volumen ocupado por una cantidad dada de gas a la temperatura t , V_0 es el volumen que ocupa a 0°C y α es una constante que vale aproximadamente $1/273.2$ para todos los gases.

A partir de la ley de Charles-Gay Lussac es posible definir una escala de temperaturas mucho más conveniente que la escala Celsius o centígrada utilizada en la ecuación 3.

5.3. Escala absoluta de temperatura

Para determinar la temperatura de un sistema utilizamos un instrumento denominado termómetro. El termómetro es un dispositivo que, en general, consta de un tubo de vidrio hueco en el que se coloca algún líquido. El termómetro indica la temperatura por variación del volumen ocupado por dicho líquido. Para la calibración del termómetro se pueden adoptar distintos criterios pero todos básicamente consisten en colocar el termómetro en un sistema cuya temperatura se define y se marca el tubo de vidrio a la altura alcanzada por el líquido en su interior. Luego se repite el procedimiento pero con el sistema a otra temperatura. De esta forma se tienen dos marcas en el tubo a las que se les asignan valores arbitrarios de temperatura. Entre dichas marcas se divide la escala también de forma arbitraria. En la que nosotros utilizamos denominada centígrada, los dos límites de la escala se obtienen colocando el termómetro en un baño que contiene agua y hielo a cuya temperatura se le asigna el valor 0°C , el otro límite se obtiene sumergiendo el termómetro en agua en ebullición y a esta temperatura se le asigna el valor 100°C . Luego entre el 0 y el 100 la escala se divide en 100 partes iguales, de allí el nombre de escala centígrada o escala Celsius en honor de su inventor.

El hecho de utilizar un líquido para determinar la temperatura de un sistema conlleva el problema de la coherencia de la medida. De hecho, si se cambia el líquido del interior del termómetro éste solamente indicará la misma temperatura, que el original, en los extremos de la escala que han sido definidos en forma arbitraria. Esta diferencia se debe a que las ecuaciones de estado de ambos líquidos no son iguales y por lo tanto el volumen cambia en forma diferente con la temperatura.

Para solucionar este problema se busca un fluido termométrico cuya ecuación de estado sea universal y permita que se lo emplee para calibrar cualquier otro termómetro. El fluido termométrico al que se hace referencia es un gas. Hemos dicho al comienzo de este capítulo que la ecuación de estado de todos los gases es prácticamente la misma debido a que las interacciones intermoleculares son bajas y por lo tanto no dependen tanto de las características de dichas moléculas.

Para los gases, la constante de proporcionalidad entre el volumen y la temperatura es la misma para todos ellos. Por ejemplo, la relación entre el volumen ocupado a 100°C con el volumen ocupado a 0°C es la misma, mientras que para los líquidos, por ejemplo agua y éter, la relación de volúmenes es muy diferente. Para un gas, esta relación vale 1.366.

Por lo tanto emplearemos esta propiedad de los gases para definir una escala de temperatura. Comenzamos con la ecuación 3 que es la expresión de la Ley de Charles-Gay Lussac. Si se despeja la temperatura de dicha expresión se obtiene:

$$t = \frac{V - V_0}{\alpha V_0} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) \quad (4)$$

Como se observa de la ecuación 4, la temperatura, t , es una cantidad que varía linealmente con el volumen del gas, o mejor dicho, con el volumen ocupado por el gas.

Es posible entonces definir una escala absoluta de temperatura a partir de la ecuación 3. Para ello la reescribimos de la siguiente manera:

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha}} \quad (5)$$

Ahora escribimos la ecuación 5 para dos temperaturas distintas, t_1 y t_2 , y por lo tanto dos volúmenes distintos, V_1 y V_2 , el resultado es:

$$V_1 = V_0 \frac{\frac{1}{\alpha} + t_1}{\frac{1}{\alpha}} \quad (6)$$

$$V_2 = V_0 \frac{\frac{1}{\alpha} + t_2}{\frac{1}{\alpha}} \quad (7)$$

ahora dividimos las ecuaciones 6 y 7 con lo que se obtiene:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t_1}{\frac{1}{\alpha} + t_2} \quad (8)$$

Nótese que el volumen ocupado a 0°C se cancela y no aparece en la ecuación. Si la temperatura está expresada en grados Celsius o centígrados, el valor de $1/\alpha$ es 273.15 por lo que podemos reemplazarlo en la ecuación 8.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273.15 + t_1}{273.15 + t_2} \quad (9)$$

Se define entonces la temperatura absoluta (K) como:

$$T = 273.15 + t \quad (10)$$

donde t es la temperatura en grados Celsius y T es la temperatura absoluta o Kelvin.

Si se observa la *Figura 5.2* notamos que la temperatura a la cual el volumen de un gas se hace cero corresponde a -273.15 y ésta corresponde con el 0 K también conocido como “cero absoluto”. Este hecho también hace evidente el porqué esta temperatura, cero absoluto, es la mínima temperatura que se podría alcanzar pues por debajo de ella el volumen de un gas se haría negativo lo que carece de significado físico. Debe notarse que tampoco hemos utilizado la denominación “grados Kelvin” para referirnos a la temperatura absoluta.

5.4. Ley de Avogadro

Otra contribución muy importante al conocimiento del comportamiento de los gases fue realizada por el químico italiano Amadeo Avogadro.

La ley enunciada por Avogadro dice que volúmenes iguales de gases distintos en iguales condiciones de presión y temperatura contienen el mismo número de partículas.

Esta ley significa que el volumen ocupado por un gas, a presión y temperatura constantes, es directamente proporcional al número de moles de gas, lo que traducido a lenguaje matemático es:

$$V = k n$$

donde V es el volumen ocupado, n el número de moles de gas y k una constante.

5.5. Ecuación general de estado del gas ideal

Las leyes empíricas que se acaban de enunciar fueron obtenidas a través de la observación del comportamiento de gases reales. Es posible demostrar que las mismas se cumplen en determinadas condiciones (bajas presiones y temperaturas altas). Cuando el comportamiento de un gas se puede explicar mediante dichas leyes se dice que éste muestra un *comportamiento ideal*. Es posible entonces, imaginar un gas que cumpla estas leyes en cualquier condición de presión y temperatura. A este gas se lo denomina *gas ideal*. Tal como veremos un poco más adelante el gas ideal no existe y de allí su nombre. El conjunto de leyes mencionadas pueden combinarse en una sola y la expresión resultante se denomina ecuación general de estado del gas ideal pues vincula la presión, temperatura y cantidad de gas presente con el volumen que éste ocupa.

A partir de las ecuaciones 1 y 3 es posible obtener, para un mol de gas, la expresión que buscamos:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \text{cte.} \quad (11)$$

Donde P_i , V_i y T_i son la presión, volumen y temperatura que ocupa el gas en distintas condiciones. La constante que figura en la ecuación 11 se puede determinar experimentalmente. Esta constante se simboliza con la letra R y recibe el nombre de constante universal de los gases y tiene, en distintas unidades los valores:

$$R = 0.08206 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8.3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 1.987 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Debe notarse que las unidades de R son unidades de energía pues R es una medida de la energía necesaria para cambiar el volumen de un gas, a presión constante, a través de un cambio en la temperatura.

Si en la ecuación 11 se reemplaza el valor de la constante y la ecuación se modifica para representar cualquier cantidad arbitraria de gas, mediante la Ley de Avogadro, resulta la ecuación general de estado, cuya expresión es la siguiente:

$$P V = n R T \quad (12)$$

donde P es la presión, V el volumen, R la constante universal, T la temperatura y n el número de moles de gas.

5.6. Ley de Dalton de las presiones parciales

Suponga que se tiene una mezcla de dos gases que se comportan cada uno como el gas ideal, A y B, en un recipiente cuyo volumen es V y que el sistema se encuentra a la temperatura absoluta T.

En la mezcla cada gas se comporta como si el otro no estuviera. Por esto es posible escribir, para cada gas presente en la mezcla:

$$P_A = n_A \frac{RT}{V} \quad (13)$$
$$P_B = n_B \frac{RT}{V}$$

donde todos los términos tienen el significado que se les asignó antes y con los subíndices A y B diferenciamos a los dos gases de la mezcla.

Las ecuaciones 13 simplemente muestran que en una mezcla de gases ideales cada uno ejerce una presión igual a la que ejercería si estuviera solo en el recipiente. Las cantidades P_A y P_B se denominan *presiones parciales*.

La ley de Dalton de las presiones parciales dice que la presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales. Por eso si se suman las presiones dadas por las ecuaciones 13 se obtiene:

$$P = P_A + P_B = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$$

$$P = \sum_{i=1}^n P_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^n n_i \quad (14)$$

Donde la segunda ecuación ha sido generalizada para una mezcla con un número, n , de componentes arbitrario. De las ecuaciones 13 y 14 se obtiene una expresión útil:

$$\frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (15)$$

$$P_A = P \chi_A \quad (16)$$

donde χ_A es la fracción molar del componente A y está dada por:

$$\chi_A = \frac{n_A}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (17)$$

La fracción molar de un componente es la relación entre el número de moles de dicho componente y el número total de moles de gas de la mezcla. Si se lo multiplica por 100 se obtiene el porcentaje de A en la mezcla. La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una mezcla es necesariamente igual a la unidad:

$$\sum_i \chi_i = 1 \quad (18)$$

La Ley de Dalton permite realizar cálculos cuantitativos sobre una mezcla de gases siempre que éstos sean ideales y obviamente que no reaccionen entre sí.

5.7. La teoría cinética del gas ideal

Hasta el momento hemos descrito un conjunto de leyes de carácter empírico que, si bien permiten predecir el comportamiento de un gas, cada una en su ámbito, no nos dicen nada con respecto al porqué de dicho comportamiento. En 1738 Daniel Bernoulli se dio cuenta que los continuos choques de las moléculas de un gas, contenidas en un recipiente, eran la causa de la presión que dicho gas ejerce. Fue J. Clerk Maxwell quién en 1860 explicó el comportamiento de los gases con su *teoría cinética del gas ideal*. Maxwell se basó en los trabajos e ideas de Bernoulli, Clausius, Krönig y Eyrtdyon. Mediante su teoría, Maxwell, pretendía explicar todas las observaciones experimentales conocidas

hasta el momento bajo la forma de las leyes empíricas que hemos discutido antes. En 1868, L. Boltzmann completó algunos aspectos matemáticos de la teoría y le dio su forma definitiva. Esta teoría nos proporciona una imagen física del gas y presenta una serie de postulados a partir de los cuales se deducen todas las ecuaciones que permitirán la realización de cálculos cuantitativos referidos al comportamiento de un gas ideal.

Las suposiciones del modelo son relativamente simples y pueden enunciarse como sigue:

1. El gas está formado por partículas muy pequeñas cuyo volumen es despreciable frente al volumen del recipiente que lo contiene.
2. Las partículas que componen el gas están en continuo movimiento al azar.
3. No hay interacción entre las moléculas del gas.
4. Los choques entre las partículas y entre las partículas y las paredes del recipiente son perfectamente elásticos por lo tanto no hay pérdida de energía cinética cuando dos o más partículas chocan. El único efecto del choque es el intercambio de cantidad de movimiento entre las partículas involucradas.
5. La energía cinética media de las partículas es proporcional a la temperatura absoluta.

Como corresponde a una teoría, de estos postulados o suposiciones se deduce una ecuación fundamental. Podemos reemplazar el término partículas por el de moléculas ya que sabemos que son ellas las que componen el gas.

Comenzamos eligiendo el sistema de coordenadas cartesiano que se muestra en la *Figura 5.3*.

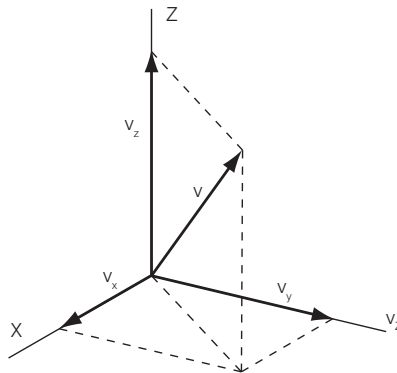


Figura 5.3: Componentes de la velocidad de una molécula en las tres direcciones del espacio.

Consideremos un recipiente cúbico de arista L y volumen $V = L^3$ que contiene N moléculas de masa m . Todas las moléculas se mueven con distintas velocidades, v , y cada velocidad es posible de ser descompuesta en sus tres componentes v_x, v_y, v_z (ver *Figura 5.3*). Dado que la longitud de la arista del cubo es L , es evidente que cada vez que la molécula recorre L cm debe chocar al menos una vez con una pared.

Para simplificar el tratamiento nos ocuparemos en primer lugar de analizar que ocurre en una sola dirección del espacio, por ejemplo, el eje x .

Como la molécula viaja L cm en L/v_x segundos esto significa que el número de choques por segundo, contra las paredes del recipiente, es v_x/L .

Dado que la presión está vinculada con los choques de las moléculas contra las paredes del recipiente que las contiene calcularemos la fuerza que se ejerce sobre las paredes. Esta fuerza está dada por la masa, m , de la molécula y su aceleración, a_i . Como la aceleración es la variación de la velocidad, v_{ix} , por unidad de tiempo, se puede escribir:

$$f_i = m a_i = \frac{\Delta (m v_{ix})}{\Delta t} \quad (19)$$

dado que para un choque la fuerza es el cambio del momento de la molécula por unidad de tiempo si multiplicamos este número por el número de choques por unidad de tiempo tendremos la fuerza ejercida por unidad de tiempo:

$$\text{fuerza} = \Delta \text{momento por seg.} = (\Delta \text{momento} / \text{choque}) \times N^\circ \text{ choques por seg.}$$

El cambio en el momento se obtiene restando el momento luego del choque al que tenía la molécula antes:

$$\Delta(mv_{ix}) = -mv_{ix} - mv_{ix} = -2mv_{ix} \quad (20)$$

Por lo tanto el momento recibido por la pared debe ser $2mv_{ix}$ para que la sumatoria de momentos sea cero (si no se cumple esta condición la pared del recipiente debiera moverse pues significa que adquiere cierta velocidad como consecuencia del choque).

Por lo tanto se puede escribir para la fuerza, ejercida por la molécula i en la dirección del eje x , la siguiente expresión:

$$f_i = \frac{v_{ix}}{L} 2 m v_{ix} = \frac{2m}{L} v_{ix}^2 \quad (21)$$

Si se tienen en el recipiente n_i moléculas con velocidad v_{ix} la fuerza total ejercida por ellas contra la pared está dada por:

$$F_x = \frac{2m}{L} \sum_i n_i v_{ix}^2 = \frac{2 m N}{L} \sum \frac{n_i v_{ix}^2}{N} = \frac{2 m N}{L} \langle v_x^2 \rangle \quad (22)$$

donde se utiliza la velocidad promedio en la dirección x , $\langle v_x \rangle$.

Generalizando este resultado para las tres direcciones del espacio, x, y y z se obtiene:

$$F = F_x + F_y + F_z = \frac{2 m N}{L} \left(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \right) = \frac{2 m N}{L} \langle v \rangle^2 \quad (23)$$

donde $\langle v \rangle$ es la velocidad promedio de las moléculas y F es la fuerza total ejercida. La presión, por definición, es la fuerza ejercida por unidad de área por lo tanto podemos calcularla a partir de la expresión 23 simplemente dividiendo la fuerza por el área total del recipiente, que recordamos dijimos que era un cubo. Por lo tanto, el área total del cubo está dada por:

$$A_{\text{total}} = 6 L^2 \quad (24)$$

Dividiendo la expresión de la fuerza, ecuación 23, por la del área, ecuación 24, se obtiene la expresión para la presión total:

$$\frac{F}{A_{\text{total}}} = P = \frac{2 m N}{6 L^2 L} \langle v \rangle^2 \quad (25)$$

Dado que el volumen del cubo está dado por:

$$L^3 = V \quad (26)$$

reemplazando por el volumen en la ecuación 25 y reordenando los términos se obtiene:

$$P V = \frac{2}{3} N \frac{m \langle v \rangle^2}{2} \quad (27)$$

Resulta conveniente expresar la cantidad de gas en el recipiente en función del número de moles por lo que utilizamos la relación: $N = n N_o$ donde N_o es el número de Avogadro. Reemplazando en la ecuación 27 se obtiene:

$$P V = \frac{2}{3} n N_o \frac{m \langle v \rangle^2}{2} \quad (28)$$

la energía cinética promedio $\langle \varepsilon \rangle_i$ de una molécula del gas está dada por:

$$\frac{m \langle v \rangle^2}{2} = \langle \varepsilon \rangle_i \quad (29)$$

y la energía cinética por mol de gas es: $N_o \langle \varepsilon \rangle_i = \langle \varepsilon \rangle$ de donde podemos escribir, utilizando las ecuaciones 28 y 29:

$$P V = n \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle \quad (30)$$

Si se compara esta ecuación con la ecuación general de estado (ecuación 12) resulta:

$$P V = n R T = n \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle \quad (31)$$

de donde se deduce, por comparación de términos que:

$$R T = \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle \quad (32)$$

o lo que es lo mismo:

$$\text{Energía cinética de un mol} = \frac{3}{2} R T \quad (33)$$

La ecuación 33 indica que la energía cinética de las moléculas está repartida por partes iguales entre los tres grados de libertad de movimiento de las moléculas (principio de equipartición de la energía).

La teoría cinética tal y como la hemos presentado permite comprender el comportamiento del gas ideal y al mismo tiempo realizar cálculos cuantitativos sobre el mismo. En el próximo capítulo estudiaremos los gases reales y veremos en qué condiciones sigue siendo válido el modelo del gas ideal.

5.7.1. Curvas de distribución de velocidades

Como consecuencia de los sucesivos choques que sufre una molécula del gas no todas tienen la misma velocidad. Recuerde que en las expresiones que se obtuvieron en la teoría cinética se expresaron los resultados en términos de las velocidades promedio. Resulta interesante conocer cómo se distribuyen las velocidades moleculares.

Este problema fue resuelto por Maxwell quién encontró las expresiones correspondientes a la distribución de velocidades. Dado que este tratamiento está fuera de los alcances de este libro nos limitamos a escribir la expresión de la distribución de velocidades obtenida por Maxwell y mostrar algunos de sus resultados dado que serán de utilidad en capítulos posteriores. Una de las formas de expresar esta distribución de velocidades es:

$$\frac{1}{n} \frac{dn_v}{dv} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi R T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{M v^2}{2 R T} \right] v^2 \quad (34)$$

donde $\frac{1}{n} \frac{dn_v}{dv}$ es la fracción de moléculas cuya velocidad está comprendida entre v y $v+dv$. La representación gráfica de la ecuación 34 nos dará una idea más clara de la forma que tiene la distribución de velocidades. En la Figura 5.4 se muestran las distribuciones de velocidad a tres temperaturas para el gas argón.

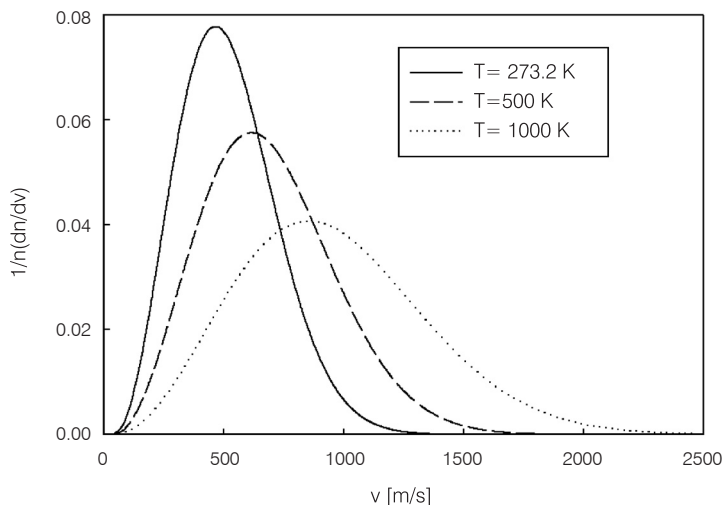


Figura 5.4: Distribución de velocidades para el Ar.

Note como la velocidad más probable (máximo de la distribución) se desplaza a valores mayores a medida que aumenta la temperatura, al mismo tiempo la distribución se hace más ancha lo que significa que la dispersión de velocidades (moléculas con distintas velocidades) aumenta.

Para determinar el número de moléculas que tienen velocidades entre dos valores determinados se debe calcular el área bajo la curva entre dichas velocidades. Esto significa realizar la integración de la distribución entre los límites de velocidades deseados.

Nótese también el orden de magnitud de la velocidad con que se mueven las moléculas de un gas, en este caso argón, a las distintas temperaturas.

5.8. Ley de Graham: difusión y efusión de gases

La última de las leyes empíricas que trataremos es la que describe la velocidad de difusión de un gas. Es bien conocido que un gas trata de ocupar todo el volumen al que tenga acceso en forma espontánea.

A la dispersión gradual de una sustancia en otra se la denomina *difusión*. Tal como se dijo en el capítulo anterior, la velocidad de difusión de los gases es elevada. Otro proceso que no debe confundirse con éste es el que ocurre cuando un gas escapa de un recipiente que lo contiene a través de un orificio en una de sus paredes hacia una zona que se encuentra en vacío. A este fenómeno se lo denomina *efusión*.

El fenómeno de difusión está presente en muchos aspectos de nuestra vida diaria. Por ejemplo, determinadas moléculas difunden en el aire y llegan a nuestra nariz

donde, mediante una reacción química, producen la sensación de olor, agradable o desagradable. La atmósfera del planeta mantiene una composición uniforme gracias a la difusión de sus componentes gaseosos en la alta atmósfera; en las regiones más próximas a la superficie de la tierra, son más importantes las corrientes de convección, que llamamos viento, para producir esta mezcla.

En 1832 Thomas Graham demostró que las velocidades de efusión de los gases son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de sus masas molares (o densidades):

$$\frac{(v_e)_A}{(v_e)_B} = \sqrt{\frac{MM_B}{MM_A}} \quad (35)$$

donde $(v_e)_A$ y $(v_e)_B$ son las velocidades de efusión de los gases A y B cuyos masas moleculares son MM_A y MM_B respectivamente.

Problemas y preguntas

Unidades de presión. La presión puede expresarse en distintas unidades siendo las más comunes, por su practicidad, en el trabajo de laboratorio los mm de Hg o Torricelli (Torr) y la atmósfera (atm). La relación entre ambas surge del mismo experimento de Torricelli quien determinó que la presión atmosférica normal corresponde a una columna de Hg de 760 mm de altura. Por lo tanto:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm}_{\text{Hg}} \text{ o } 760 \text{ Torr} = 1013 \text{ hPa}$$

5.1. Problemas resueltos

P-1. Una muestra de un gas ocupa un volumen de 8 litros a 25°C y 760 Torr. Calcule el volumen que ocupará en las siguientes condiciones: a) 25°C y 1520 Torr; b) 25°C y 380 Torr.

Dado que la temperatura se mantiene constante es posible aplicar la ley de Boyle para calcular el volumen que la muestra de gas ocupará en las condiciones solicitadas. Esta ley, en forma matemática se puede escribir como:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Si se considera como estado 1 al correspondiente a las condiciones iniciales, el propósito del ejercicio es determinar V_2 . Para ello se despeja de la ecuación anterior y se obtiene:

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

Reemplazando los valores numéricos dados se obtiene: a) $V_2 = 4 \text{ L}$; b) $V_2 = 16 \text{ L}$.

P-2. Una muestra de gas ocupa un volumen de 250 mL a 50°C. ¿Cuál será el volumen que ocupa a 0°C si la presión se mantiene constante?

Para resolver este ejercicio es necesario transformar las unidades de la temperatura a temperatura absoluta pues las ecuaciones que describen el comportamiento del gas son válidas si la temperatura se expresa en la escala absoluta.

La ecuación que permite transformar los grados Celsius a la escala absoluta es:

$$T \text{ [K]} = t \text{ [}^\circ\text{C]} + 273.2$$

Por lo tanto, 50°C corresponden a 323.2 K y 0°C a 273.2 K .

Como la presión se mantiene constante es posible emplear la ley de Charles- Gay Lussac para obtener el volumen que ocupará el gas a otra temperatura.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Despejando de esta ecuación el V_2 se obtiene:

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1}$$

Reemplazando los datos del problema en esta ecuación se obtiene que el gas ocupará un volumen $V_2 = 211 \text{ mL}$ a 0°C .

P-3. ¿Cuál será la presión que ejerce un gas a 85°C sabiendo que a 25°C la presión es 625 Torr ?

La ley de Charles-Gay Lussac vincula la presión con la temperatura para un gas cuando se mantiene constante el volumen. La expresión matemática de la ley es la siguiente:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Despejando la presión buscada se obtiene:

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1}$$

Al igual que en el ejercicio anterior primero debemos convertir las temperaturas Celsius en temperaturas absolutas. Empleando la relación ya vista se obtiene que las mismas resultan 358.2 K y 298.2 K respectivamente. Reemplazando en la ecuación anterior los valores dados en el enunciado se obtiene la presión solicitada, $P_2 = 750.7 \text{ Torr}$.

P-4. Un gas ocupa 500 mL a 30°C y 720 Torr . ¿Cuál será el volumen ocupado en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT)?

Las CNPT corresponden, por definición, a 273.2 K y 1 atm de presión. Para resolver el problema debemos primero encontrar una ecuación que vincule la presión con el volumen y la temperatura para el gas ideal. Esto se logra combinando las leyes de Boyle y de Charles-Gay Lussac en una sola expresión que resulta:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

En primer lugar debemos transformar la temperatura y presión a un mismo sistema de unidades. Para ello, la temperatura de la condición inicial es $30^\circ\text{C} + 273.2 = 303.2$ K y la presión es $720 \text{ Torr} / 760 \text{ Torr/atm} = 0.95 \text{ atm}$. A continuación se despeja en la ecuación anterior el volumen, V_2 , que es el que se desea calcular:

$$V_2 = V_1 \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}$$

Reemplazando los valores dados se obtiene que $V_2 = 428.0 \text{ mL}$.

P-5. Calcule el número de moles de un gas si éste ocupa un volumen de 1 L a 1 atm de presión y a 27°C .

Para resolver este ejercicio utilizamos la ecuación general de estado del gas ideal:

$$P V = n R T$$

Donde P es la presión, V el volumen, n el número de moles, T la temperatura y R la constante universal del gas ideal = $0.082 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol}$. Despejando la incógnita, n, se obtiene:

$$n = \frac{P V}{R T}$$

Convirtiendo la temperatura Celsius en temperatura absoluta y reemplazando los valores numéricos dados en la ecuación anterior, se obtiene $n = 0.041 \text{ mol}$.

P-6: Durante una experiencia se recogió un cierto volumen de un gas en una campana para gases. Determine el volumen de gas seco que se produjo en la experiencia si tiene como datos la temperatura ambiente, la presión atmosférica en el momento de la experiencia y la presión de vapor del agua.

Una práctica común en el laboratorio consiste en recoger un gas que se produce en una reacción o en cualquier otro dispositivo en lo que se denomina una campana para gases. La campana para gases es un tubo cilíndrico, cerrado en un extremo, lleno con algún líquido y colocado invertido en un recipiente que contiene el mismo líquido. El gas producido en la reacción es conducido al interior de la campana para gases por medio de un tubo de vidrio acodado colocado en la boca del tubo de forma que el gas burbujee en el líquido y se dirija hacia el interior del tubo. A medida que el gas burbujea en la campana, el líquido es desplazado y se forma una columna de líquido que se hace más pequeña cuanto mayor sea la cantidad de gas en el interior del tubo. Al finalizar la experiencia el sistema tiene el aspecto que se muestra en la Figura 5P-1.

En general, lo que importa es poder determinar la cantidad de gas obtenida para lo cual se debe calcular lo que se denomina volumen del gas seco. Esto es porque al burbujear en el líquido el gas se mezcla con el vapor del líquido y por lo tanto no está completamente puro.

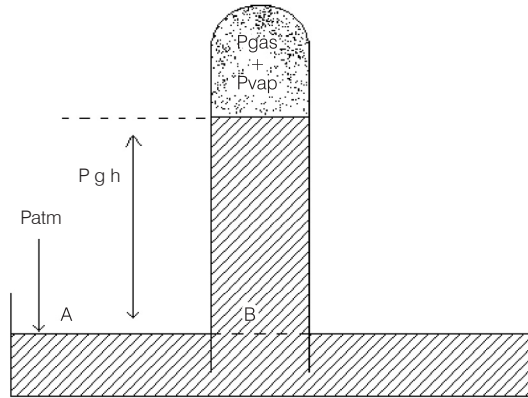


Figura 5P-1: Esquema de una campana para gases.

Para poder calcular el volumen de gas seco se debe proceder como sigue. En primer lugar suponemos que el líquido utilizado para llenar la campana es agua y que su densidad es 1 g/mL.

El teorema general de la hidrostática dice que la presión en dos puntos de un líquido será la misma si dichos puntos están en un mismo plano horizontal. En el esquema de la Figura 5P-1 la presión en el punto A es la misma que en el punto B.

En el punto A la presión que se ejerce es la presión atmosférica (P_{atm}) mientras que en el punto B la presión está dada por varias contribuciones. Estas contribuciones son debidas, en primer lugar el gas encerrado en la campana (P_{gas}), a la que se agrega la presión del vapor de agua (P_{vap}) que se mezcla con el gas y finalmente, la presión debida a la columna de agua (ρgh). Por lo tanto, la presión en el punto B está dada por:

$$P_B = P_{gas} + P_{vap} + \rho gh$$

donde ρ es la densidad del agua, g la aceleración de la gravedad y h la altura de la columna de agua sobre la superficie, y la presión en el punto A es:

$$P_A = P_{atm}$$

Como las presiones en A y B deben ser iguales se pueden igualar las dos ecuaciones anteriores y despejar de ellas la presión ejercida por el gas:

$$P_{\text{gas}} + P_{\text{vap}} + \rho gh = P_{\text{atm}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{vap}} - \rho gh$$

Todos los datos necesarios para calcular la presión se determinan en el momento de realizar la experiencia. La altura de la columna de líquido, h , se mide con una regla desde la superficie del agua hasta el menisco en el interior del tubo, la presión de vapor del agua se obtiene de una tabla para la temperatura de la experiencia y la presión atmosférica se mide en un barómetro.

El volumen ocupado por el gas puede determinarse de dos formas. Si el tubo está graduado directamente se lee de su escala el volumen ocupado por el gas. Si el tubo no está graduado se determina previamente el diámetro del tubo y luego se mide con regla la longitud del tubo que contiene al gas y se calcula el volumen del cilindro correspondiente suponiendo que el diámetro del tubo es uniforme. De esta forma se completan todos los datos necesarios para realizar el cálculo solicitado.

P-7. Una muestra de gas se recogió en una campana para gases a 27°C . La presión atmosférica en el momento de la experiencia fue 766.7 Torr y el volumen ocupado por el gas fue 250 mL. La altura de la columna de líquido fue de 15 cm. Determine el volumen, en CNPT, de gas seco de la muestra obtenida. La presión de vapor del agua, obtenida de la tabla correspondiente, a esta temperatura es 26.7 Torr.

Para calcular el volumen utilizamos la expresión obtenida en el P-4:

$$V_2 = V_1 \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}$$

Si las condiciones del experimento son las indicadas con el subíndice 1 se tiene que la presión del gas es:

$$P_1 = P_{\text{atm}} - P_{\text{vap}} - \rho gh$$

Antes de proceder al cálculo es necesario analizar el término ρgh . La forma más simple de transformar la altura, h , de la columna de agua en presión se basa en el hecho que esta presión debe ser la misma si en lugar de agua la campana se llena con otro líquido, por ejemplo mercurio (Hg). Esto significa que:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Hg}}$$

En términos de alturas de columnas de ambos líquidos es:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} g h_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{Hg}} = \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}}$$

Es decir:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} g h_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}}$$

Dado que la presión se puede medir como altura de columna de mercurio solamente se necesita despejar en la ecuación anterior esta altura para tener la altura de agua transformada en presión:

$$h_{\text{Hg}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{Hg}}} h_{\text{H}_2\text{O}}$$

Las unidades dependerán de las unidades en que se exprese la altura de la columna de agua, por ejemplo, si éstas son mm la presión quedará en mm_{Hg} , es decir Torr.

La densidad del agua se puede tomar como 1 g/cm^3 y la del mercurio como 13.6 g/cm^3 . Con los datos de nuestro problema la contribución de la columna de líquido a la presión total sobre el punto B resulta:

$$h_{\text{Hg}} = \frac{1 \text{ g/cm}^3}{13.6 \text{ g/cm}^3} 150 \text{ mm} = 11.02 \text{ Torr}$$

La expresión para la presión del gas puede escribirse como sigue:

$$P_1 = P_{\text{atm}} - P_{\text{vap}} - \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{Hg}}} h_{\text{H}_2\text{O}}$$

donde la altura de agua debe estar expresada en unidades acordes con las otras presiones de la ecuación.

Ahora es posible reemplazar los valores numéricos en la ecuación anterior y calcular la presión del gas seco:

$$P_1 = 766.7 \text{ Torr} - 26.7 \text{ Torr} - 11.02 \text{ Torr} = 728.98 \text{ Torr}$$

Finalmente, se pueden reemplazar los valores de presión, volumen y temperatura en la ecuación correspondiente y se obtiene para el volumen del gas seco en CNPT el valor $V_2 = 218 \text{ ml}$. Si no se hubiera tenido en cuenta la contribución de la columna de agua la presión del gas sería 740 Torr y el volumen obtenido resultaría 221 ml . Como puede apreciarse, si el resultado que se espera obtener no requiere gran precisión es posible despreciar esta última contribución.

P-8: Una mezcla de gases está formada por 8 moles de hidrógeno, 3 moles de helio y 1 mol de metano (CH_4). Calcule la presión parcial de cada gas sabiendo que la presión total en el recipiente es 2.4 atm.

Para resolver este ejercicio utilizamos las ecuaciones derivadas de la ley de las presiones parciales de Dalton:

$$P_i = \chi_i P_T$$

Donde P_i es la presión parcial del componente i , χ_i su fracción molar en la mezcla y P_T la presión total en el recipiente que contiene la mezcla.

La fracción molar de cada componente está dada por:

$$\chi_i = \frac{v_i}{\sum n_i}$$

y también se puede utilizar la relación entre las fracciones molares:

$$\sum \chi_i = 1$$

Utilizando las ecuaciones anteriores se obtiene: $c_{\text{H}_2} = 0.67$; $c_{\text{He}} = 0.25$; $c_{\text{CH}_4} = 0.08$. Una vez calculadas las fracciones molares se determinan las presiones parciales de cada gas utilizando la ecuación correspondiente. El resultado obtenido es $P_{\text{H}_2} = 1.6$ atm; $P_{\text{He}} = 0.6$ atm y $P_{\text{CH}_4} = 0.19$ atm.

5.2. Problemas propuestos

P-9. Un gas a 30°C y 680 Torr ocupa un volumen de 50 mL. Calcule el volumen que ocupará en condiciones normales de presión y temperatura.

Respuesta: 40 mL

P-10. ¿Qué volumen ocupan 2 g de gas metano (CH_4) a 27°C y 1 atm de presión?

Respuesta: 3.08 L

P-11. En un recipiente de 1.2 L se tienen 0.695 g de nitrógeno a 742 Torr de presión. En otro recipiente de volumen 2.63 L se colocaron 1.10 g de argón a 383 Torr de presión. Ahora se pasan los contenidos de ambos recipientes a uno vacío cuyo volumen es 3.05 L. Determine la presión resultante en este último recipiente si la temperatura se mantiene constante.

Respuesta: 622 Torr

P-12. Se recogió una muestra de nitrógeno en una campana para gases a 27°C y 807 Torr. El volumen sobre la superficie del agua fue de 124 mL y debe considerar que la campana está totalmente llena. Calcule: a) el volumen del gas seco en condiciones normales de presión y temperatura; b) la masa de gas recogida. La presión de vapor del agua a 27°C es 26.7 Torr.

Respuesta: a) 116 mL; b) 196 mg

P-13. Una habitación de longitud $L = 20$ m se encuentra llena de gente. En un momento dado, en un extremo de la habitación se libera un gas hilarante cuyo peso molecular es 44 g/mol; simultáneamente, en el otro extremo de la habitación se libera un gas lacrimógeno cuyo peso molecular es 90 g/mol. Determine en que punto de la habitación la gente llorará y reirá al mismo tiempo por efecto de ambos gases.

Respuesta: si la distancia se mide desde el punto en que fue liberado el gas hilarante, ambos gases se encontrarán a 11.8 m. Si el origen se toma donde se libera el gas lacrimógeno la distancia a la cual las personas reirán y llorarán al mismo tiempo es 8.2 m

P-14. Determine la presión total de una mezcla de 7 g de nitrógeno y 7 g de helio en un recipiente de 30 L a una temperatura de 27°C.

Respuesta: 1.64 atm

P-15. Calcule las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno cuando la presión atmosférica es 760 Torr. La composición de la atmósfera es 20.8% de oxígeno y 79.2% de nitrógeno.

Respuesta: $P_{O_2} = 158$ Torr; $P_{N_2} = 602$ Torr

P-16. Si la velocidad promedio de una molécula de oxígeno es $4.25 \cdot 10^4$ cm/s a 0°C ¿cuál es la velocidad promedio de una molécula de dióxido de carbono en las mismas condiciones?

Respuesta: $3.62 \cdot 10^4$ cm/s

P-17. ¿Cuál es la densidad del butano (C_4H_{10}) a 20 °C y 760 mm de Hg?

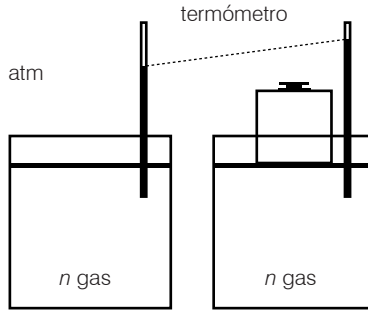
Respuesta: $\delta = 2.41$ g/L

P-18. En la ecuación $PV = nRT$, ¿qué unidades deberían utilizarse en el SI?

$$PV = nRT \quad P = P_2 = \frac{N}{m^2} \quad V = m^3 \quad n = \text{mol} \quad T = K$$

$$R = \frac{m^3 \text{ Pa}}{K \text{ mol}} = \frac{m^3 N}{K \text{ mol } m^2} = \frac{J}{K \text{ mol}}$$

P-19. Interprete el siguiente dibujo (no está a escala), a nivel macroscópico y explique a nivel de moléculas:



Macroscópico: $\uparrow T$ de una muestra de gas a V cte.

Aumento la P

Explicación a nivel molécula: Al $\uparrow T$, $\uparrow E_c$, V es el mismo, los choques son más fuertes $\rightarrow \uparrow P$.

Es necesario $>$ peso sobre el émbolo para equilibrar presiones.

P-20. En el estado inicial un gas estaba a $30\text{ }^\circ\text{C}$ y 1.01 atm . ¿Cuál es la presión si se eleva la temperatura a $60\text{ }^\circ\text{C}$? (Volumen constante)

Respuesta: 1.11 atm

P-21. Una muestra de 6.5 moles de helio y 6.0 moles de argón ocupa 5.0 L a $25\text{ }^\circ\text{C}$. ¿Qué gas tiene mayor:

- a) velocidad molecular media?
- b) energía cinética media?
- c) presión parcial?
- d) fracción molar?

- a) He
- b) igual
- c) He
- d) He

P-22. Se puede preparar cloruro de hidrógeno por reacción directa de H_2 y Cl_2 en presencia de luz. Si se mezcla 15 L de H_2 con 20 L de Cl_2 , después de la reacción:

- a) ¿Qué reactivo queda y qué volumen de éste?
- b) ¿Cuántos litros de HCl se formaron?
- c) Calcule el volumen total.

(Todos los volúmenes se midieron bajo las mismas condiciones de presión y temperatura y la reacción se produjo hasta completarse)

Respuesta: $V_T = 35\text{ L}$

Los protagonistas

Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811 - 1899)



En 1860 Bunsen, trabajando con Gustav Kirchhoff, con la ayuda del espectroscopio que habían inventado el año anterior, descubrió dos metales alcalinos, el cesio y el rubidio. Estos trabajos inauguraron una era en el descubrimiento de nuevos elementos. Los primeros 50 elementos descubiertos, más allá de los conocidos desde tiempos antiguos, fueron producto de reacciones químicas o liberados por electrólisis. Desde 1860 la búsqueda de nuevos elementos se centró en los que se encontraban en muy pequeñas cantidades, elementos denominados trazas. Los mismos solamente podían ser detectados con la ayuda de instrumentos especializados como el espectroscopio inventado por Bunsen y Kirchhoff.

Bunsen que era hijo de un profesor de lenguas modernas de la Universidad de Göttingen, se doctoró en esa universidad en 1830. Más tarde obtuvo una beca para viajar durante tres años visitando fábricas, sitios de interés geológico y laboratorios de investigación famosos como el de Gay-Lussac en París. En sus comienzos realizó investigaciones en química orgánica lo que le costó su ojo izquierdo a raíz de un accidente (el cianuro de cacodilo, un compuesto de arsénico, explotó y las proyecciones lo alcanzaron en su ojo).

A través de toda su carrera estuvo muy interesado en asuntos relacionados con la geología.

En una ocasión realizó la temeraria determinación de la temperatura del agua del Gran Geysir de Islandia justo antes de su erupción.

Bunsen y Kirchhoff, que era físico recibido en Königsberg, se conocieron y convirtieron en amigos en 1851 cuando Bunsen permaneció durante todo el año en la Universidad de Breslau donde Kirchhoff también enseñaba. En 1852 fue trasladado a la Universidad de Heidelberg donde una vez instalado hizo arreglos para que Kirchhoff fuera invitado a radicarse allí.

El trabajo más importante de Bunsen fue el desarrollo de varias técnicas utilizadas en la separación, identificación y determinación de propiedades de sustancias. También introdujo mejoras en las baterías químicas utilizadas para aislar cantidades apreciables de metales puros, incluyendo la conocida como batería de Bunsen. También creó el mechero de gas que lleva su nombre para utilizarlo en la realización de ensayos de llama de metales y sales. La llama no luminosa del mechero no interfería con el ensayo pues todo el color observado era debido exclusivamente al metal o sal que se estudiaba. Esta línea de trabajo fue la que condujo al invento del espectroscopio.

Fue Kirchhoff quien sugirió que los colores similares en una llama podían ser diferenciados mediante el uso de un prisma, es decir observan-

do la luz emitida después de atravesar el prisma. Cuando iluminaba la llama, coloreada por la emisión de un metal o una sal, con una luz brillante, se observaban líneas oscuras en el espectro de absorción de la luz que correspondían a las longitudes de onda características del espectro de emisión del mismo material.

Bunsen permaneció los últimos 40 años de su carrera en Heidelberg; durante ese tiempo tuvo muchos discípulos entre los que se cuentan Meyer y Mendeleev.

Capítulo 6

Gases reales

En el capítulo anterior se explicó el comportamiento de los gases y se desarrolló la teoría cinética para explicar el conjunto de leyes empíricas que habían sido descubiertas. Esta teoría permite realizar cálculos cuantitativos para predecir el comportamiento de cualquier gas. Sin embargo, cuando se intentan comparar las predicciones de la teoría con los resultados experimentales nos encontramos con que hay importantes desviaciones.

La forma clásica de mostrar estas desviaciones se basa en el cálculo del *coeficiente de compresibilidad* del gas, z . Este coeficiente está dado por la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (1)$$

De acuerdo a lo explicado en el capítulo anterior, si el gas se comporta como predice la teoría del gas ideal, z debe ser igual a la unidad. En la *Figura 6.1* se muestra la variación de z con la presión para tres gases tomados como ejemplo.

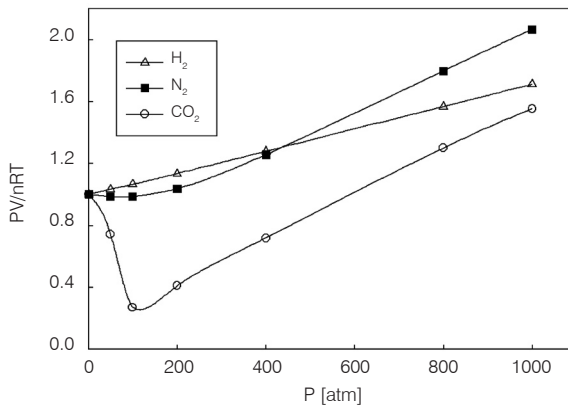


Figura 6.1: Coeficiente de compresibilidad para H_2 y N_2 a 273.2 K y para CO_2 a 313.2 K.

Tal como se puede apreciar en la *Figura 6.1* el comportamiento de los gases se aleja del gas ideal a medida que la presión aumenta. Las desviaciones que presentan los distintos gases no son iguales y dependen fundamentalmente de la naturaleza del gas, la presión y la temperatura. Debe notarse que todos los gases tienden a comportarse de acuerdo a lo esperado para un gas ideal cuando la presión tiende a cero, todas las curvas parten del valor $z = 1$.

Es posible afirmar que en determinadas condiciones de presión y temperatura todos los gases se comportan tal como predice la teoría cinética del gas ideal. A bajas presiones y altas temperaturas, es decir a bajas densidades, los postulados de la teoría cinética se adecuan a la realidad física del sistema por lo que cualquier gas tiende a comportarse como el gas ideal. A mediada que la densidad del sistema aumenta los postulados de la teoría se alejan de la realidad física del sistema y la teoría cinética no es adecuada para explicar el comportamiento de los gases. Debe notarse que en condiciones usuales, presiones menores de 10 atmósferas y temperaturas no demasiado bajas, un gas se comporta como ideal. En la *Figura 6.1* se puede apreciar la magnitud de la presión necesaria para producir desviaciones del comportamiento ideal. Dado que en las condiciones habituales de trabajo las desviaciones son menores el modelo del gas ideal se utiliza en la mayoría de los trabajos y solamente en algunos casos se debe recurrir a otra ecuación de estado para describir el comportamiento del gas.

Las desviaciones observadas para los gases reales se pueden explicar si se analizan los postulados de la teoría cinética. En primer lugar se supone que el gas está compuesto por partículas cuyo volumen es despreciable frente al volumen del recipiente que las contiene. Si bien esto es correcto el problema surge al suponer que todo el volumen del recipiente es accesible a las partículas del gas. Esto en realidad es correcto cuando la densidad, número de moléculas por unidad de volumen, es pequeño; sin embargo, cuando la densidad del sistema aumenta (presiones elevadas o número de moles elevado) el volumen al cual tiene acceso una molécula dada no es el volumen total del recipiente pues una buena parte ya está ocupado por otras moléculas.

El otro postulado que debe ser revisado es el que supone que las moléculas del gas no interactúan entre ellas. Recordemos que la teoría cinética supone que las moléculas solamente colisionan y en este caso el efecto es simplemente la transferencia de cantidad de movimiento entre las moléculas que chocan elásticamente. No hay pérdidas de energía y lo mismo ocurre cuando se producen las colisiones contra las paredes.

Este postulado no contempla la condensación o licuación de los gases. En efecto, al aumentar la presión y disminuir la temperatura los gases reales se convierten en líquidos. Este fenómeno, que será discutido más en detalle luego, sólo es posible si las moléculas del gas interactúan ellas. Las fuerzas de interacción posibles ya fueron discutidas en el *Capítulo 4*.

Ante las limitaciones que presenta la teoría cinética del gas ideal se pueden realizar dos acciones, la primera es desechar la teoría y construir una nueva; y la segunda acción consiste en intentar corregir los postulados erróneos y tratar de mantener vigente el modelo. La ciencia, que no avanza a grandes saltos sino dando pequeños pasos por

vez, opta por lo general por la segunda opción. Por este motivo se desarrolló un número grande de ecuaciones de estado que corregían los defectos de la obtenida para el gas ideal. Entre estas ecuaciones las más importantes son la de Clausius, la de Berthelot, la de Dieterici, la del virial y por último, la más utilizada, la de van der Waals. De esta última nos ocuparemos a continuación.

6.1. Ecuación de estado de van der Waals

Tal como acabamos de ver, las dos principales limitaciones de la teoría cinética del gas ideal son el volumen de las moléculas y las interacciones entre ellas. En 1873 el científico holandés J. D. van der Waals obtuvo una de las primeras ecuaciones de estado que, basadas en la del gas ideal, introducía correcciones que permitían explicar el comportamiento de los gases reales.

Cuando se considera que las moléculas de un gas tienen un volumen definido surge la primera corrección a la ecuación de estado. De hecho, cuando en el recipiente hay n moles de gas, el volumen físico ocupado por las moléculas es nb , donde b es una constante para cada gas denominada *covolumen*. Por lo tanto, el volumen accesible a las moléculas es el volumen físico del recipiente, V , menos el volumen físico de las moléculas, nb . De esta forma aparece un término $(V - nb)$ en el lugar del volumen del recipiente.

Con respecto a la corrección por interacciones con otras moléculas se puede justificar mediante el siguiente razonamiento. Cuando una molécula se encuentra rodeada por otras moléculas en todas las direcciones no se ejerce sobre ésta una fuerza neta pues todas las que la rodean ejercen la misma fuerza en direcciones contrarias de manera que al componer todas las fuerzas su resultante es cero. Sin embargo, cuando la molécula en cuestión se acerca a una de las paredes del recipiente ya no está rodeada completamente por otras moléculas y llega, en un instante previo al choque con la pared, a sufrir una fuerza neta atractiva ejercida por las moléculas que han quedado de un solo lado. En la *Figura 6.2* se muestran las dos situaciones.

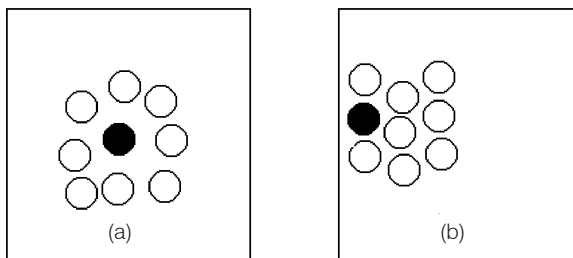


Figura 6.2: (a) molécula rodeada completamente por otras, la fuerza neta ejercida sobre ella es cero. (b) molécula próxima a la pared que solamente está rodeada por otras de un lado, la fuerza neta es atractiva hacia el interior del recipiente.

El resultado es que cuando la molécula llega a la pared del recipiente, y por lo tanto ejercer una fuerza sobre ella cuyo efecto es la presión del gas, el resto de la masa gaseosa ejerce una fuerza atractiva sobre la molécula en cuestión cuyo efecto es tender a alejarla de la pared. Dado que esto ocurre con todas las moléculas que chocan con las paredes del recipiente el resultado neto es que la presión media ejercida es menor que la predicha por el modelo del gas ideal. Por lo tanto se deberá corregir la presión ideal sumándole un término que tenga en cuenta este efecto. Evidentemente este factor de corrección tiene que ser proporcional a la densidad, es decir al número de moléculas por unidad de volumen pues la fuerza neta depende del número de moléculas. Por lo tanto se puede escribir:

$$P_i = P_r + P_a \quad (2)$$

donde P_i es la presión ideal que se escribe en la ecuación de estado del gas ideal; P_r es la presión real (medida) ejercida por el gas y P_a es la corrección por interacciones. Como se dijo antes, el término P_a es proporcional a la densidad por lo que se puede escribir una expresión sencilla que lo represente:

$$P_a = \frac{a n^2}{V^2} \quad (3)$$

donde a es una constante que depende del gas y mide la fuerza de atracción entre las moléculas. A la corrección, P_a , se la suele llamar *presión de cohesión* o *presión interna*.

Gas	Fórmula	a [L ² .atm.mol ⁻²]	b [L.mol ⁻¹]
Argón	Ar	1.345	0.03219
Amoníaco	NH ₃	4.170	0.03707
Benceno	C ₆ H ₆	18.00	0.1154
Butano	C ₄ H ₁₀	14.47	0.1226
Dióxido de carbono	CO ₂	3.592	0.04267
Monóxido de carbono	CO	1.485	0.03985
Cloro	Cl ₂	6.493	0.05622
Helio	He	0.03412	0.02370
Kriptón	Kr	2.318	0.03978
Metano	CH ₄	2.253	0.04278
Oxígeno	O ₂	1.360	0.03183
Nitrógeno	N ₂	1.390	0.03913

Tabla 6.1: Constantes de van der Waals para distintos gases

Tomando en cuenta las dos correcciones propuestas, van der Waals propuso la ecuación que lleva su nombre como ecuación de estado para un gas:

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - n b) = n R T \quad (4)$$

donde a y b son constantes que dependen fundamentalmente del gas y varían un poco con la temperatura. En general y para cálculos simples la variación de a y b con la temperatura se considera despreciable. En la Tabla 6.1 se presentan los valores de ambas constantes para una serie de gases.

6.2. Licuación de gases

Otra de las limitaciones de la teoría del gas ideal es que no puede explicar el fenómeno de la licuación de los gases. Es bien conocido que si se aumenta la presión de un gas y/o se disminuye la temperatura, el mismo *condensa* o se *licua*, es decir se transforma en un líquido.

Esto se debe a que al aumentar la presión las moléculas se deben acercar más con lo cual la energía de interacción es mayor. Las fuerzas de atracción tienden a reunir a las moléculas, sin embargo, la energía cinética que éstas poseen es suficiente para vencer estas fuerzas de atracción y todas se mueven al azar en el recipiente que las contiene. Dado que la energía cinética de las moléculas del gas es proporcional a la temperatura absoluta, a medida que se disminuye la temperatura la energía cinética irá disminuyendo. En algún momento ésta ya no será suficiente para vencer las atracciones y el gas pasa al estado líquido (licuación).

Por esto, para lograr la licuación de un gas se debe aumentar la presión y reducir la temperatura. Fue T. Andrews quién estudió con todo detalle las condiciones necesarias para producir la licuación de un gas. Él estudió la variación de la presión en función del volumen ocupado por el gas a distintas temperaturas. Para ello utilizó un pistón en el cual podía colocar un gas y medir la presión y la temperatura en forma precisa. Mediante el émbolo del pistón, *Figura 6.3*, podía variar el volumen del recipiente y por lo tanto cambiar la presión.

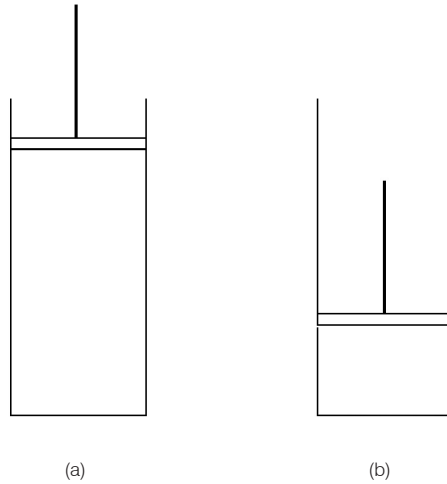


Figura 6.3: (a) Con el pistón a su máxima altura el volumen del recipiente es máximo y la presión mínima; en el caso (b) la presión es mayor y el volumen menor al del caso (a).

En la *Figura 6.4* se muestran algunos de los resultados obtenidos por Andrews para el dióxido de carbono. Como cada curva fue obtenida a temperatura constante se las denomina *isotermas de Andrews*.

Analicemos lo que se muestra en la *Figura 6.4*, para ello comenzamos por la curva a 288 K y desde el extremo derecho del gráfico. En este extremo del gráfico, el sistema corresponde a la situación mostrada en la *Figura 6.3 (a)*. Si se comienza a disminuir el volumen del recipiente, bajando el pistón, se observa que la presión comienza a aumentar tal como se espera. Sin embargo, se llega a un valor del volumen, punto B, a partir del cual comienza la aparición de líquido y la presión se mantiene constante y permanece así hasta que se alcanza el punto C de la curva donde la presión comienza a aumentar muy rápidamente. En este punto todo el gas ha licuado y solamente hay líquido. Dado que el líquido es prácticamente incompresible, un pequeño cambio en el volumen produce un aumento muy grande de la presión. Andrews repitió el experimento a una temperatura mayor, digamos 295 K, obteniendo el mismo resultado pero con la diferencia que la presión se mantenía constante en una zona de volúmenes más pequeña. Al aumentar la temperatura nuevamente encontró el mismo comportamiento y la tendencia era que la región de volúmenes (BC) donde la presión se mantiene constante, era cada vez menor. Cuando alcanzó la temperatura de 304 K encontró que la zona BC se había convertido en un punto y al aumentar más la temperatura la presión aumentaba monótonamente con la disminución del volumen.

dicho punto, las derivadas de primer y segundo orden de la curva se anulan. Es posible escribir entonces:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (5)$$

Aplicando las ecuaciones 5 a la ecuación de estado de van der Waals (ecuación 4) se obtienen las ecuaciones 6 y 7 en las que reemplazamos T y V por T_c y V_c por ser los valores críticos correspondientes.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = - \frac{R T_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = - \frac{2 R T_c}{(V_c - b)^3} + \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (7)$$

Gas	T_c [K]	P_c [atm ⁻¹]
Ar	150.98	48.1
C ₆ H ₆	563.6	50.1
NH ₃	406.47	112.4
He	219.5	2.2
O ₂	154.39	49.72

Tabla 6.2: Temperatura y presión crítica para algunos gases.

De las ecuaciones 6 y 7 y con la ayuda de la ecuación 4, es posible obtener los valores para la temperatura, volumen y presión críticas. El resultado que se obtiene es:

$$V_c = 3b ; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} ; \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (8)$$

Los resultados de mayor interés son la temperatura y presión crítica. En la *Tabla 6.2* se muestran los resultados de aplicar las ecuaciones 8 con los datos de la *Tabla 6.1*.

6.3. Efecto Joule-Thomson

Una de las consecuencias más importantes de las atracciones intermoleculares en los gases es el fenómeno de la licuación. El método más simple para licuar un gas es el que utilizamos para describir las isotermas de Andrews, es decir, comprimir el gas a una temperatura por debajo de la temperatura crítica.

Los gases también pueden ser licuados utilizando la relación que existe entre la temperatura y la velocidad de las moléculas. Recuerde que a menor temperatura la velocidad de las moléculas es menor. Por lo tanto si se pudiera disminuir la velocidad de las moléculas de un gas este efecto sería equivalente a disminuir la temperatura del recipiente que lo contiene. La inversa también es válida, es decir, si se consigue aumentar las velocidades moleculares el efecto es equivalente a aumentar la temperatura.

Cuando un gas se expande sus moléculas deben vencer las fuerzas de atracción entre ellas; la energía necesaria para esto proviene de la energía cinética de las moléculas lo que se traduce en una disminución de la velocidad. La consecuencia general de esto es que un gas real se enfría cuando se expande. A este fenómeno se lo denomina efecto Joule-Thomson (Thomson luego se convertiría en Lord Kelvin en honor de quién se nombró a la escala absoluta de temperatura).

En un experimento de Joule-Thomson el gas a ser licuado es comprimido con un compresor mecánico y luego se lo deja expandir a través de un tubo que termina en una boquilla fina. El gas, que se enfría al expandirse, se lo hace circular por un serpentín que está en contacto con el gas antes de expandirse. El efecto es que el gas es enfriado un poco antes de expandirse y si el proceso se repite la temperatura cada vez es menor hasta que se hace menor que la temperatura crítica y se produce la licuación del gas.

El efecto Joule-Thomson es ampliamente utilizado en los refrigeradores y heladeras domésticas. Estos dispositivos funcionan igual que en el experimento de Joule-Thomson con la diferencia que el gas se expande y por lo tanto se enfría en una serie de tubos que están en el interior del refrigerador con lo cual se logra disminuir la temperatura en su interior. Una vez que el gas ha circulado por el interior de la heladera vuelve al compresor donde es nuevamente comprimido y recirculado. En el *Capítulo 10*, dedicado al estudio de la termodinámica, se discutirá desde ese punto de vista el efecto que acabamos de describir.

Otro uso de tipo industrial, para el efecto Joule-Thomson es la obtención de gases licuados. Un caso particular es la licuación del aire que permite luego la separación de los distintos gases que lo componen (N_2 , O_2 , Ar, Kr, Xe, etc.).

Problemas y preguntas

6.1. Problemas resueltos

P-1. Compare las presiones que se pueden predecir para 1 mol de n-octano que se encuentra en un recipiente de 20 L a 200°C empleando la ecuación de estado del gas ideal y la ecuación de van der Waals sabiendo que las constantes de van der Waals para este gas son: $a = 37.32 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ y $b = 0.2368 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si se supone que el n-octano es un gas ideal la presión se calcula de:

$$P = \frac{n R T}{V}$$

Reemplazando los valores numéricos se obtiene: $P = 1.94 \text{ atm}$

Si se emplea la ecuación de van der Waals:

$$P = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{a n^2}{V^2}$$

Reemplazando los valores correspondientes se obtiene: $P = 1.87 \text{ atm}$

P-2. Calcule las constantes de van der Waals para el $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ a partir de las constantes críticas: $T_c = 557 \text{ K}$; $P_c = 39.1 \text{ atm}$.

De la ecuación de van der Waals se deducen las condiciones críticas en función de las constantes de la ecuación. Las condiciones que se obtienen son:

$$T_c = \frac{8 a}{27 R b} ; \quad P_c = \frac{a}{27 b^2}$$

Despejando a y b y reemplazando los valores numéricos dados se obtienen los valores buscados: $a = 22.51 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ y $b = 0.146 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

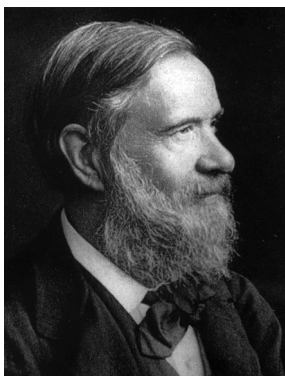
6.2 Problemas propuestos

P-3. Calcule la presión de un mol de gas argón a 0° C y 10 L utilizando: a) la ecuación de estado del gas ideal y b) la ecuación de van der Waals. Las constantes de van der Waals para el argón son: $a = 1.73 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ y $b = 0.035 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Respuesta: a) $P = 2.24 \text{ atm}$; b) 2.24 atm

Los protagonistas

Estanislao Cannizzaro (1826 - 1910)



En 1885, dos años después de la muerte de Avogadro, su colega italiano Cannizzaro delineó un curso de química teórica para los alumnos de la Universidad de Génova, donde tenía que enseñar química sin los beneficios de un laboratorio. Él utilizó las ideas de Avogadro como guía para terminar con la confusión generalizada entre los químicos respecto de las masas atómicas y la estructura fundamental de los compuestos químicos.

Cannizzaro era mucho mejor que Avogadro para transmitir sus ideas y, como químico orgánico, mostró que las ideas de Avogadro podrían aplicarse a la química orgánica. En 1860 tuvo lugar el primer congreso de química en Karlsruhe, Alemania, y fue convocado para terminar con la disputa generada para definir los términos molécula y átomo, qué nomenclatura utilizar y cómo determinar las masas atómicas. Luego de interminables discusiones se decidió que cada uno regresara a sus lugares de origen y decidieran por sí mismos cómo proceder. Sin embargo, muchos se llevaron consigo copias de un resumen de la exposición de Cannizzaro que parecía convincente aun después de una segunda lectura.

En esa época Cannizzaro se encontraba en una encrucijada de su vida porque debía elegir entre su carrera como químico y una posible carrera como político. Nació en Palermo, Sicilia, donde su padre era magistrado y ministro de policía. Fue allí donde asistió a la Escuela de Medicina y se interesó por la química. A pesar de las conexiones familiares con la corte real de Nápoles, se unió a la revolución antimonárquica en Sicilia en 1848. Cuando esta revolución fracasó, escapó a París donde retomó sus estudios de química. Después de su retorno a Italia trabajó en Alessandria, donde desarrolló la conocida reacción de Cannizzaro (auto-oxidación y auto-reducción de aldehídos) y en Génova difundió las ideas de Avogadro.

Más tarde tomó partido por la revuelta de Giuseppe Garibaldi en 1860 y formó parte del nuevo gobierno ubicado en Palermo. Durante este tiempo promovió los programas de estudio de la química en la Universidad de Palermo. Después de la unificación italiana en 1871 se trasladó a Roma donde continuó con sus carreras política, científica y como educador.

Capítulo 7

Líquidos

En el capítulo anterior se describieron las propiedades y comportamiento de los gases reales, siendo una de las características más sobresaliente la existencia de una temperatura crítica por debajo de la cual es posible licuar un gas real. Este fenómeno se explicó mediante la existencia de fuerzas de interacción, atractivas, entre las moléculas del gas. Si las fuerzas de interacción crecen en magnitud las moléculas ya no tienen tanta libertad de movimiento como en un gas y el sistema adopta un estado con mayor densidad que denominamos líquido. El estado líquido es de hecho un estado intermedio entre el gaseoso y el sólido. En el estado sólido las partículas que lo componen están impedidas de moverse libremente debido a que las interacciones son de tal magnitud que la energía térmica no provee suficiente energía cinética. Una de las características más importantes de los líquidos es la de presentar una superficie libre. Existen fenómenos característicos de los líquidos que se originan en la existencia de dicha superficie libre.

En este capítulo estudiaremos las propiedades generales del estado líquido.

7.1. Estructura de los líquidos

Los líquidos, al poseer propiedades intermedias entre los gases y los sólidos sugieren ideas contradictorias con respecto a su estructura. En efecto, la capacidad de fluir y la velocidad de difusión indicarían una estructura desordenada similar a la de un gas. Por otro lado, la cohesión y la densidad de los líquidos son compatibles con una estructura semejante a la de los sólidos.

Debido a la densidad de los líquidos es evidente que cada molécula que lo compone se encuentra próxima a muchas otras y como el movimiento de una molécula está determinado por las fuerzas de interacción con sus vecinas, es casi inmediato suponer que el líquido tendrá alguna estructura.

Los estudios realizados mediante difracción de rayos X muestran que existe un cierto grado de orden en la estructura del líquido. Las diferencias estructurales más importantes entre un gas, un líquido y un sólido son las siguientes. En el estado sólido existe un orden o regularidad estructural tanto a corta como a larga distancia de un punto tomado como referencia. Esto trae como consecuencia el orden interno y externo observado en los sólidos (*ver Capítulo 9*). En el estado líquido es posible distinguir un ordenamiento a corta distancia del punto de referencia, sin embargo, el orden a larga distancia se ha perdido por completo. Obviamente, en el estado gaseoso no es posible encontrar ninguna de estas regularidades estructurales.

Aún no ha sido posible desarrollar una teoría completa que permita la descripción de todas las propiedades y la estructura de los líquidos. Las dificultades matemáticas son grandes y se debe recurrir a simplificaciones que limitan la validez de cualquier modelo. Uno de estos modelos es el conocido como el *modelo de celda* o *jaula* donde se supone que una molécula determinada se encuentra en el interior de una celda formada por sus vecinas más próximas. La región del espacio en que se puede mover el centro de una molécula ubicada en una celda se denomina *volumen libre* y el mismo puede ser relacionado con algunas propiedades termodinámicas del líquido.

Existen otros modelos o teorías además de la que se acaba de describir, sin embargo ninguna resulta totalmente satisfactoria para describir el estado líquido y el tema es aún objeto de investigación básica.

7.2. Propiedades generales de los líquidos

Un líquido está constituido por moléculas que están en constante movimiento sufriendo muchas colisiones por segundo. A pesar de esto, las fuerzas de London, dipolo-dipolo, y enlace por puente de hidrógeno; todas atractivas, impiden que las moléculas se muevan libremente como en un gas. Por otro lado la densidad del líquido es menor que la del sólido a excepción del hielo. Por estas razones los líquidos muestran propiedades intermedias entre los gases y los sólidos.

Entre las propiedades generales de los líquidos se deben mencionar, en primer lugar el *volumen* y la *forma*. De hecho, las interacciones intermoleculares son lo suficientemente intensas como para mantener la cohesión pero no para que el conjunto de moléculas adopte una forma propia.

La posibilidad de comprimir o expandir un líquido mediante variaciones de la presión es muy baja. Se encuentra que para disminuir el volumen de los líquidos se requiere ejercer una presión muy grande por lo que se los considera como *incompresibles*. Este hecho se puede explicar si se tiene en cuenta que los espacios intermoleculares son pequeños y las moléculas ya se encuentran muy próximas unas de otras; cualquier intento, por hacer que se acerquen más produce un aumento de la energía pues las interacciones se vuelven repulsivas.

Al calentar un líquido se observa un aumento de su volumen (*expansión*), sin embargo el cambio en el volumen es muy pequeño si se lo compara con el de un gas.

Cuando dos líquidos miscibles se ponen en contacto comienza un fenómeno por el cual ambos se mezclan. Al cabo de un cierto tiempo las moléculas de ambos líquidos están mezcladas y la composición promedio del sistema es uniforme. A este fenómeno se lo denomina *difusión* y es un fenómeno que se observa todos los sistemas materiales. La velocidad de difusión depende de la temperatura y la naturaleza de las moléculas que forman el sistema. Los líquidos difunden con menor velocidad que los gases.

Otra propiedad que adquiere importancia en el estado líquido es la denominada *tensión superficial*. Una molécula que se encuentra en el seno del líquido está completamente rodeada a muy corta distancia por otras moléculas y por lo tanto las fuerzas de atracción se ejercen sobre ella en todas las direcciones de modo que la resultante neta es cero. La situación cambia cuando se considera una molécula que está en la superficie del líquido pues ahora ésta no está completamente rodeada por otras sino que hay una dirección (hacia fuera del líquido) en donde no hay moléculas que ejerzan su atracción. El resultado es que estas moléculas de la superficie del líquido sufren una fuerza de atracción neta hacia el interior del líquido. Como consecuencia de esto, la superficie de un líquido tiende a contraerse para que su área sea la menor posible. Es evidente que para aumentar el área de la superficie libre de un líquido se debe entregar energía. La energía necesaria para aumentar la superficie en 1 cm^2 es la tensión superficial.

La tensión superficial hace que, por ejemplo, una gota de un líquido suspendida en el aire adopte la forma esférica pues ésta es la forma que presenta la menor relación superficie / volumen.

Cuando una gota de líquido se coloca sobre una superficie es posible que no se adopte la forma esférica pues ahora el fenómeno es más complejo y aparecen interacciones con las moléculas de la superficie donde se deposita la gota. Por ejemplo, si se coloca un líquido en un tubo cuyo diámetro es pequeño, capilar, se produce otro fenómeno denominado *capilaridad*. Este fenómeno es debido a las interacciones entre las moléculas del líquido y las paredes del tubo que provocan un ascenso del líquido por el interior del tubo. Este efecto depende de la temperatura, el diámetro del tubo, el material con el que está construido el tubo y la naturaleza química del líquido. El fenómeno puede ser descrito como la superposición de dos efectos; por un lado las fuerzas de atracción que se ejercen entre las moléculas del líquido y las paredes del tubo, fuerzas de *adhesión*; y por el otro, las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido, fuerzas de *cohesión*. En general se puede afirmar que a medida que el diámetro del tubo disminuye y las fuerzas de adhesión aumentan, resulta una columna líquida más alta. En la parte más alta de la columna, donde termina el líquido, se observa la formación del denominado *menisco* de la columna. El menisco es la interfase entre el líquido y el aire y puede adoptar formas variadas tal como se muestra en la *Figura 7.1*.

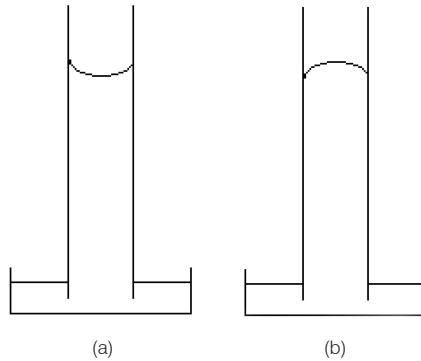


Figura 7.1: Formación de dos tipos de meniscos en un tubo capilar

El menisco que se forma en el caso (a) de la *Figura 7.1* indica que las fuerzas de adhesión entre las moléculas del líquido y las paredes del tubo son más intensas que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido. El caso opuesto se muestra en la parte (b) de la misma figura. Si el tubo es de vidrio un ejemplo del caso (a) es el del agua y el mercurio es un ejemplo típico de la situación mostrada en (b).

Otra de las propiedades de los líquidos es su resistencia a fluir denominada *viscosidad*. La experiencia diaria nos muestra que un líquido como el agua fluye con facilidad mientras que un aceite lo hace más lentamente. Las fuerzas de cohesión son también responsables de este fenómeno y cuanto mayor sea la fuerza de cohesión mayor será la viscosidad. Los casos límite están dados por los gases cuya viscosidad es muy baja y en el otro extremo se encuentran los sólidos. La viscosidad depende de la temperatura y fundamentalmente de la estructura de las moléculas que constituyen el líquido. En general la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura sin embargo, en algunos casos (el azufre es el ejemplo más conocido) el aumento de temperatura produce cambios en la estructura de las moléculas lo que genera cambios en la viscosidad muy variados. Otra de las variables que contribuye a definir la viscosidad de los líquidos es la capacidad de sus moléculas para formar enlaces por puente de hidrógeno. Cuanto mayor sea esta capacidad y más fuerte sea este tipo de interacción mayor será la viscosidad del líquido.

7.3. Evaporación

Otro de los fenómenos observados en los líquidos es la habilidad que muestran sus moléculas para pasar a la fase gaseosa y viceversa. Este fenómeno se denomina *evaporación* o *vaporización* y está presente en todos los líquidos aunque con distinta intensidad.

Ya se dijo que las moléculas que constituyen un líquido no están quietas sino que se mueven con velocidades que dependen principalmente de la temperatura. Al igual que en el caso de los gases hay una distribución de velocidades. En la *Figura 7.2* se muestra un ejemplo de la curva de distribución de velocidades de las moléculas con respecto a la energía cinética.

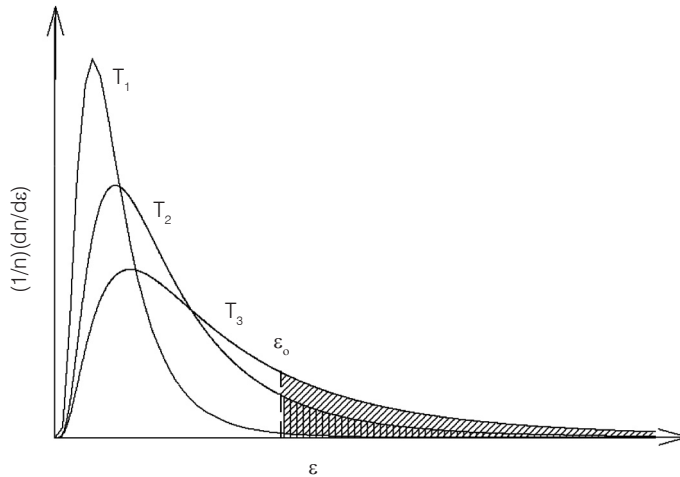


Figura 7.2: Distribución de moléculas según su energía cinética, ϵ , para tres temperaturas diferentes, $T_1 < T_2 < T_3$. ϵ_0 es la energía cinética umbral.

Se puede apreciar que la energía cinética más probable aumenta con el aumento de la temperatura y que las distribuciones muestran una “cola” a energías cinéticas mayores (ϵ).

También hemos visto que las moléculas que se encuentran en las proximidades de la superficie del líquido comienzan a experimentar una fuerza neta que las atrae hacia el seno de la fase. Si una molécula que se encuentra en las proximidades de la superficie del líquido posee energía cinética suficiente puede, con cierta probabilidad, escapar del líquido y pasar a la fase gaseosa. En la *Figura 7.2* se ha indicado el valor de energía mínima o energía cinética umbral (ϵ_0) que necesita una molécula para escapar del líquido. En consecuencia, solamente las moléculas que posean energía mayor que dicho umbral estarán en condiciones de pasar a la fase gaseosa. El número de moléculas que cumplen con esta condición se puede obtener integrando la función de distribución, es decir, calculando el área bajo la curva entre dos valores de energía cinética. En la *Figura 7.2* se ha indicado con distintos rayados las áreas bajo las curvas correspondientes a las dos temperaturas más altas. Debe notarse que debido a la forma de estas

curvas de distribución, a medida que aumenta la temperatura el número de moléculas con energía mayor que el umbral aumenta. El número de moléculas que pueden escapar a la fase gaseosa a la temperatura más baja es muy pequeño por lo que se espera que el fenómeno de evaporación sea poco manifiesto a esta temperatura.

Si el recipiente que contiene al líquido estuviera aislado térmicamente del medio externo, con el escape de moléculas a la fase gaseosa el líquido se iría enfriando. Este fenómeno es apreciable cuando se coloca sobre la piel alguna sustancia como el éter, que se evapora fácilmente (ϵ_0 muy bajo); de hecho, para evaporarse el líquido toma calor de la piel produciendo la sensación de frío. Otro ejemplo del enfriamiento producido por la evaporación es la transpiración de los seres humanos, que es uno de los mecanismos que el cuerpo tiene para mantener su temperatura constante. Cuando la temperatura corporal aumenta se pierde agua por los poros de la piel y desde allí se evapora con lo que se logra un efecto refrigerante. Si el recipiente no está térmicamente aislado del medio externo, la pérdida de energía del líquido es compensada con calor proveniente del exterior con lo que la temperatura se mantiene constante durante la evaporación.

A la cantidad de energía que se debe entregar a un mol de líquido para convertirlo en un mol de vapor a la misma temperatura se la denomina *calor molar de vaporización*. Por ejemplo, para el agua el calor molar de vaporización es 40.5 kJ/mol. Este valor es anormalmente alto para el peso molecular del agua sin embargo se explica por la existencia de fuertes enlaces por puente de hidrógeno lo que aumenta notablemente la energía de cohesión.

El calor de vaporización es una medida bastante exacta de las fuerzas de atracción que operan entre las moléculas de un líquido. Existe una tendencia general, con excepciones, que indica que a mayor peso molecular corresponde una mayor energía de vaporización. Esta tendencia, como en el caso del agua, puede no seguirse debido a los enlaces por puente de hidrógeno. En la serie de haluros de hidrógeno se observa muy bien este efecto. Los calores de vaporización para estos compuesto se muestran en la *Tabla 7.1*.

	FH	ClH	BrH	IH
Evaporización [kJ.mol⁻¹]	30.1	15.0	16.3	18.1

Tabla 7.1: Calores de vaporización para los haluros de hidrógeno.

7.4. Presión de vapor

Cuando se tiene un líquido en un recipiente a una dada temperatura vimos que las moléculas del líquido escapan hacia la fase gaseosa, la pérdida de energía es compensada por un flujo de calor desde el exterior de manera que la temperatura se mantiene constante. El proceso continúa hasta que todo el líquido se haya evaporado. Podemos preguntar qué ocurre si el recipiente, en lugar de estar abierto, está cerrado de manera que las moléculas que escapan a la fase gaseosa no pueden salir del mismo.

Al igual que antes, las moléculas con energía mayor o igual que el umbral pueden escapar del líquido y pasar a la fase gaseosa. Sin embargo el proceso no continúa hasta la total evaporación del líquido como en el caso anterior pues al estar el recipiente cerrado, las moléculas que han pasado a la fase gaseosa pueden, en algún momento incidir sobre la superficie del líquido. Aquí pueden ocurrir dos fenómenos, en primer lugar, la molécula tiene suficiente energía cinética como para volver a la fase gaseosa, y en segundo lugar, puede, al chocar con otras moléculas de la superficie del líquido transferir parte de su energía cinética y quedar atrapada nuevamente en el líquido. Recuerde que el recipiente está en contacto térmico con el exterior por lo que la temperatura se mantiene constante y no hay efecto de enfriamiento del líquido por la evaporación de moléculas ni de calentamiento por el motivo contrario.

El resultado de estos procesos simultáneos es que se establece un flujo de moléculas que escapan del líquido a la fase gaseosa y otro flujo de moléculas, de la fase gaseosa, que son atrapadas nuevamente en el líquido. Cada uno de estos fenómenos ocurre con una velocidad determinada que, inicialmente, son diferentes. Sin embargo, en algún momento ambas velocidades se igualan y el sistema llega a una situación de equilibrio. La clase de equilibrio que se ha alcanzado no es un equilibrio en el sentido mecánico del término, sino que por el contrario, se trata de un *equilibrio dinámico*. En efecto, los procesos de evaporación y condensación continúan activos pero ambos ocurren con la misma velocidad por lo que no hay cambios macroscópicos en el sistema.

Si observamos el sistema una vez que se alcanzó el equilibrio no notamos ningún cambio, es más, si se mide la presión del gas dentro del recipiente se comprueba que ésta aumenta hasta alcanzar un valor determinado y luego se hace constante. A la presión que ejerce el gas, en equilibrio con su líquido, a una determinada temperatura se la denomina *presión de vapor* del líquido.

Con respecto a la presión de vapor de un líquido, se puede afirmar que ésta es una propiedad que depende del líquido y que siempre aumenta con la temperatura. La presión de vapor es independiente de la cantidad de líquido.

Aquellos líquidos que, a temperatura ambiente, se evaporan con facilidad reciben la denominación de *líquidos volátiles*.

La presión de vapor de un líquido se puede determinar con relativa sencillez realizando el experimento que se esquematiza en la *Figura 7.3*.

Al recipiente de la *Figura 7.3* se le adosa un manómetro de mercurio y un termómetro. Una vez que el líquido ha sido colocado en el interior y el sistema ha llegado al equilibrio se lee la temperatura en el termómetro y la presión en el manómetro (la presión está dada por la diferencia de altura entre ambas ramas de la columna de mercurio). Luego es posible cambiar la temperatura y repetir la determinación una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio.

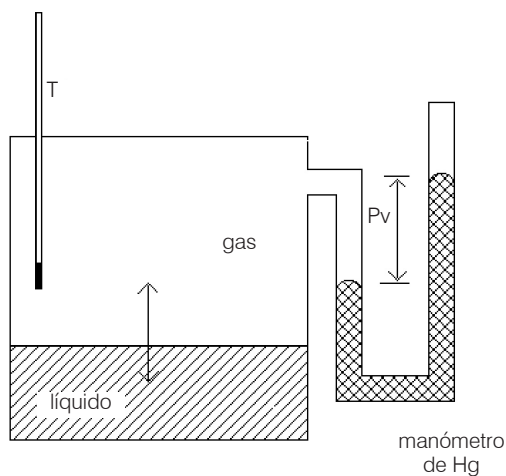


Figura 7.4: Determinación de la presión de vapor de un líquido (P_v) a una temperatura dada (T).

Estrictamente la presión de vapor depende de la presión externa y por lo tanto del volumen, sin embargo la variación de la presión de vapor con la presión externa es prácticamente despreciable por lo que normalmente se ignoran ambos efectos. Por ejemplo, para el agua, si la presión externa se aumenta en 1 atm la presión de vapor del agua sufre un aumento de aproximadamente 0.1%.

En la *Tabla 7.2* se muestran los valores de presión de vapor para algunas sustancias a distintas temperaturas.

Sustancia	Temperatura				
	0°C	25°C	50°C	75°C	100°C
agua	4.6	23.8	92.5	300	760
benceno	27.1	94.4	271	644	1360
alcohol metílico	29.7	122	404	1126	-
dietiléter	185	470	1325	2680	4859

Tabla 7.2: Presión de vapor en mm_{Hg} para algunas sustancias a distintas temperaturas.

Cuando la presión de vapor de un líquido iguala a la presión externa ocurre el fenómeno conocido como *ebullición*. La temperatura a la cual un líquido hierve depende de la presión externa. Si se toma la temperatura a la presión atmosférica (760 mm_{Hg} o 1 atmósfera o 101.3 kPa) esa es la temperatura de ebullición normal. Así, la temperatura de ebullición del agua es 100°C a la presión de 1 atm.

En lo alto de una montaña debido a la disminución de la presión atmosférica con la altura, la presión de vapor del agua iguala a la presión externa a una temperatura mucho menor haciendo, por ejemplo, que los alimentos tarden más en cocinarse. El resultado contrario se logra aumentando la presión externa. Este es el fundamento del funcionamiento de las ollas a presión que se utilizan en muchos hogares. Dado que el agua hierve a mayor temperatura los alimentos se cocinan más rápidamente.

Como en cualquier cambio de estado durante la ebullición la temperatura permanece constante. Si se incrementa el flujo de calor al sistema se logra acelerar la evaporación del líquido pero la temperatura no varía.

7.5. Presión de vapor y temperatura

La forma de las curvas de presión de vapor en función de la temperatura que se muestran en la *Figura 7.5* sugiere que la presión de vapor y la temperatura están vinculadas a través de una relación exponencial.

Para verificar que dicha relación es exponencial o logarítmica se puede representar el logaritmo natural de la presión de vapor en función de la inversa de la temperatura.

En la *Figura 7.6* se muestra el resultado para los mismos datos de la *Figura 7.5*.

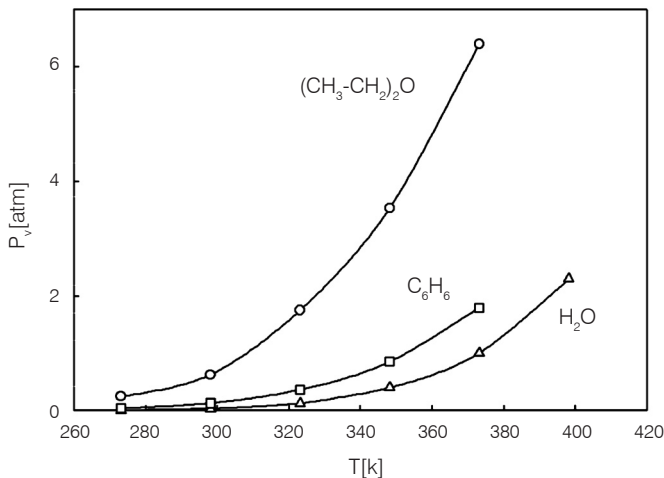


Figura 7.5: Variación de la presión de vapor con la temperatura para algunas sustancias.

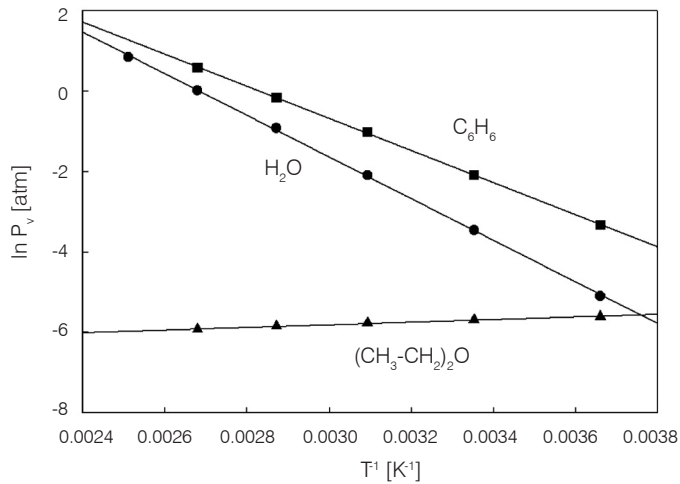


Figura 7.6: Representación del $\ln(P_v)$ en función de $1/T$ para las sustancias de la Figura 7.5

La ecuación que describe cuantitativamente la dependencia de la presión de vapor con la temperatura desarrollada por Clausius-Clapeyron es:

$$\frac{\partial \ln P_v}{\partial T} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \ln \left(\frac{P_{v,1}}{P_{v,2}} \right) \quad (1)$$

donde $P_{v,1}$ y $P_{v,2}$ son las presiones de vapor a las temperaturas T_1 y T_2 ; ΔH_v es el calor molar de vaporización que ya hemos definido antes; R es la constante universal de los gases ($R = 1.987 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ o $8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

La ecuación 1 al ser integrada entre las temperaturas T_1 y T_2 resulta en:

$$\ln \left(\frac{P_{v,1}}{P_{v,2}} \right) = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

Las rectas de la Figura 7.6 cumplen con una función del tipo:

$$\ln p = b + \frac{m}{T} \quad (3)$$

que se puede comparar con la ecuación 2. De ello resulta que la pendiente de la recta, m , es:

$$m = - \frac{\Delta H_v}{R} \quad (4)$$

Con la ecuación de Clausius-Clapeyron es posible calcular la presión de vapor de un líquido a cualquier temperatura si se conoce la presión de vapor a una temperatura y el calor molar de vaporización. Esta ecuación también permite, representando los datos de una experiencia según se muestra en la *Figura 7.6*, calcular el calor de vaporización a partir de la determinación experimental de la presión de vapor a distintas temperaturas.

Si la sustancia no sufre ningún cambio de estado excepto la evaporación, la ecuación de Clausius-Clapeyron conduce a buenos resultados en un intervalo de temperaturas del orden de 50 K.

7.6. Regla de Trouton y calor de vaporización

El calor molar de vaporización de un líquido cualquiera dividido por su temperatura de ebullición normal será igual a una constante y aproximadamente igual a 23 si el calor molar de vaporización está expresado en cal/mol, esto es:

$$\frac{\Delta H_v}{T_e} \approx 23 \quad (5)$$

La relación 5 es conocida como regla de Trouton. En la *Tabla 7.3* se muestran algunos ejemplos sobre la validez de la regla de Trouton.

Como se puede apreciar en la *Tabla 7.3* la regla de Trouton es aproximada. Se puede afirmar que para sustancias no asociadas y de peso molecular próximo a 100 y temperatura de ebullición no muy elevada, el valor del cociente $\Delta H_v/T_e$ es 21. La regla no se cumple para sustancias cuyas moléculas forman enlaces por puente de hidrógeno.

Sustancia	ΔH_v [cal/mol]	T_e [K]	$\Delta H_v/T_e$
Helio	22	4.2	5.2
Hidrógeno	216	20.4	10.6
Benceno	7497	353	21.2
Acetato de propilo	8310	375	22.2
Agua	9700	373	26.0
Etanol	9448	351	26.9
Eter etílico	6466	307	21.1

Tabla 7.3: Comprobación de la regla de Trouton para algunas sustancias

7.7. Calor de fusión y calor de vaporización de líquidos

La temperatura a la cual un líquido se convierte en sólido se denomina temperatura de fusión o punto de fusión. Al calor necesario para licuar un mol de sólido a temperatura constante se lo denomina calor molar de fusión. Por ejemplo, el agua tiene un calor molar de vaporización de 40.5 kJ/mol y su calor molar de fusión es 6.01 kJ/mol.

Al estudiar la fusión y la evaporación resulta interesante describir dos experimentos que permiten conocer con más detalle el significado del calor de fusión y de vaporización.

Para determinar el calor de fusión se coloca el sólido en un recipiente cuya temperatura puede ser aumentada a velocidad constante, es decir, se puede entregar calor a velocidad constante. En la *Figura 7.7* se muestra cómo ocurre el aumento de la temperatura con el tiempo. El eje de las x que se representa el tiempo es proporcional a la cantidad de calor suministrada.

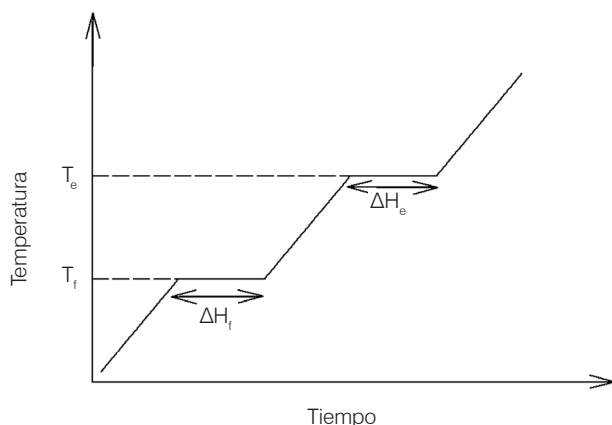


Figura 7.7: Curva de calentamiento para una sustancia cualquiera

Cuando se empieza la experiencia la temperatura crece linealmente. La pendiente de la recta es la velocidad de calentamiento. En el intervalo $[t_1, t_2]$ la temperatura se mantiene constante pues el sólido está fundiendo. El calor entregado se utiliza en la fusión del sólido. A la temperatura (T_f) a la que ocurre este fenómeno se la denomina temperatura de fusión. Si se prosigue el calentamiento en algún momento se acaba todo el sólido presente y la temperatura comienza a elevarse nuevamente con la misma velocidad que al comienzo. Al tiempo t_3 se llega nuevamente a una situación en la que la temperatura se mantiene constante nuevamente y que corresponde a la ebullición del líquido (T_e). Mientras haya algo de líquido presente la temperatura se mantiene constante. Si se prosigue el calentamiento la temperatura comienza a aumentar nuevamente y ahora el proceso corresponde al calentamiento de un gas.

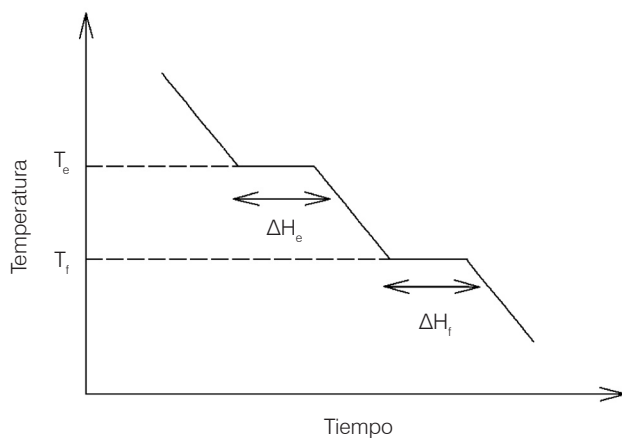


Figura 7.8: Curva de enfriamiento para una sustancia cualquiera.

Integrando las curvas obtenidas en la *Figura 7.7* en las zonas de tiempos en las que la temperatura se mantiene constante es posible calcular los calores de fusión y de vaporización. Si la cantidad de sustancia colocada en el recipiente es un mol, el calor obtenido es el calor molar correspondiente. A la curva obtenida se la denomina *curva de calentamiento*.

El experimento inverso consiste en comenzar con una gas en el mismo recipiente que antes y disminuir su temperatura a velocidad constante. La curva que se obtiene, *Figura 7.8*, se denomina *curva de enfriamiento* y se explica de la misma forma que la curva de calentamiento.

Problemas y preguntas

7.1. Problemas resueltos

P-1. Calcular cuánto calor se necesita entregar a 25 g de agua para vaporizarlos completamente a la temperatura de ebullición del agua. $\Delta H_v = 540$ cal/g.

Según el valor del calor de vaporización, para evaporar 1 g de agua se requieren 540 cal por lo tanto:

$$1\text{g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 540 \text{ cal}$$
$$25 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 25 \text{ g} \times 540 \text{ cal} / 1 \text{ g} = 13500 \text{ cal} = 13.5 \text{ kcal} \equiv 56.43 \text{ kJ}$$

P-2. Un recipiente cuyo volumen es 6 L está saturado con vapor de agua a 150°C y 1 atm. ¿Cuánto calor se obtiene cuando se condensa esta cantidad de vapor a 100°C?

Primero se debe calcular la cantidad de agua para lo cual se utiliza la ecuación de estado del gas ideal:

$$m = \frac{PVM}{RT}$$

Donde M es la masa molar y m la masa de gas presente. Reemplazando los valores dados se obtiene: 3.06 g de agua. Siguiendo el procedimiento del problema anterior resulta una cantidad de calor igual a 1652.4 cal.

P-3. Determine el calor de vaporización del agua en el intervalo de temperatura determinado por los siguientes datos de presión de vapor y temperatura:

T[°C]	20	21	22	23	24	
p [Torr]		17.53	18.65	19.83	21.07	22.38

T[°C]	25	26	27	28	29	30	
p [Torr]		23.76	25.21	26.74	28.35	30.04	31.82

La ecuación de Clausius-Clapeyron se puede integrar resultando una relación entre la presión de vapor y la temperatura dada por:

$$\ln P = - \left(\frac{\Delta H_v}{R} \right) \frac{1}{T} + C$$

donde C es una constante de integración.

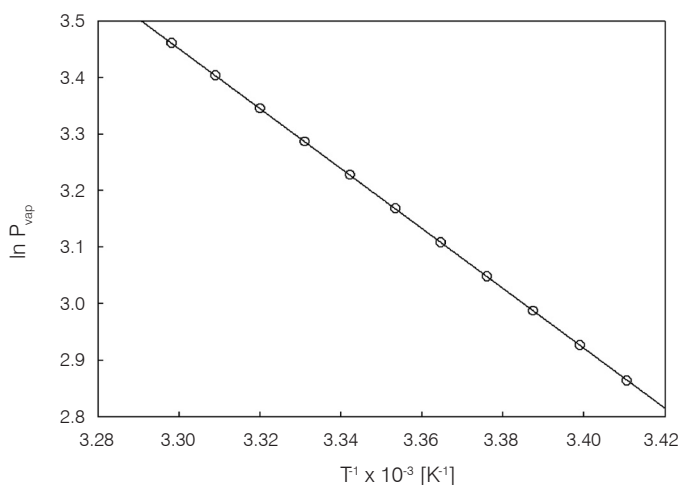
Si se construye un gráfico del $\ln P$ en función de $1/T$ se obtiene una recta cuya forma general es:

$$\ln p = b + \frac{m}{T}$$

que si se compara con la ecuación de Clausius-Clapeyron resulta que la pendiente de la recta, m, está dada por:

$$m = - \frac{\Delta H_v}{R}$$

El gráfico resultante es:



El valor de la pendiente de la recta del gráfico es $m = -5298.55$. De donde resulta que el $\Delta H_v = 44.0$ kJ/mol. Este es el valor promedio para el intervalo de temperatura utilizado.

P-4. Empleando los datos del problema anterior calcule la presión de vapor del agua a 26.5°C.

La ecuación de Clausius-Clapeyron integrada entre dos temperaturas próximas produce la ecuación:

$$\ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Se busca en la tabla del problema anterior un valor próximo a la temperatura solicitada en este problema para realizar el cálculo. En dicha tabla los valores de temperatura están dados en intervalos de 1 grado por lo tanto se puede elegir 26°C y su correspondiente presión de vapor como T_1 y P_1 y $T_2 = 26.5^\circ\text{C}$ y P_2 el valor a determinar. Despejando de la ecuación de Clausius-Clapeyron el valor de P_2 se obtiene:

$$\ln P_1 + \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln P_2$$

Después de convertir las temperaturas Celsius en temperaturas absolutas y de reemplazar en la ecuación anterior los valores numéricos se obtiene:

$\ln P_2 = 3.26856$ de donde resulta $P_2 = 26.27$ Torr que es el resultado buscado.

7.2. Problemas propuestos

P-5. A un recipiente que contiene agua a 100°C se le han suministrado 6480 cal. Calcule la cantidad de agua evaporada con dicha cantidad de calor.

Respuesta: 12 g

P-6. A 20°C el agua tiene una presión de vapor de 17.5 Torr, el tetracloruro de carbono 160 Torr y el cloroformo 160 Torr. ¿Cuál compuesto presenta interacciones entre sus moléculas más fuertes y para cuál son más débiles?

Respuesta: en el agua son mayores y en el cloroformo son menores.

P-7. El bromo líquido y el compuesto interhalógeno ICl tienen masas moleculares semejantes (160 el Br_2 y 162 el ICl), sin embargo, el ICl tiene una temperatura de ebullición que es 38°C más alta que la del bromo. Explique el porqué de esta diferencia.

Respuesta: el ICl es una molécula polar por lo que las fuerzas de interacción intermoleculares son más fuertes que en el caso de la molécula de bromo que es no polar.

P-8. Utilizando los datos de la tabla siguiente que muestra la presión de vapor del benceno (C_6H_6) a distintas temperaturas, determine el calor de vaporización de esta sustancia.

T[°C]	0	25	50	75	
P_{vap} [Torr]		27.1	94.4	271	644

Respuesta: 30.8 kJ/mol

P-9. La temperatura normal de ebullición de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) es 78.3°C y su calor molar de vaporización es 39.3 kJ/mol. Determine la presión de vapor de esta sustancia a 50.0°C .

Respuesta: 234 Torr

Los protagonistas

Julius Lothar Meyer (1830 - 1895)



Meyer y Mendeleev trabajaron como discípulos de Bunsen con solamente 5 años de diferencia, sin embargo llegaron a Heidelberg con una formación de base muy diferente.

Meyer provenía de una familia de Oldenburg, Alemania, y primero realizó estudios para obtener un diploma en medicina. Fue durante sus estudios de medicina que se interesó por la química, especialmente en aspectos fisiológicos tales como el estudio de los gases en la sangre.

Meyer quedó muy impresionado cuando asistió al Congreso de Karlsruhe en 1860 al escuchar la exposición de Cannizzaro referida a las ideas de Avogadro. Tanto para Meyer como para Mendeleev, el deseo de escribir un texto de química los impulsó a buscar una forma de sistematizar los elementos, es decir, a desarrollar una tabla en la cual se pudieran mostrar los aproximadamente 60 elementos conocidos de una manera clara y concisa que pudiera ser comprendida por los alumnos. Durante mucho tiempo, los químicos habían tratado de lograr un sistema de clasificación de los elementos basado en las masas atómicas. Sin embargo, toda la controversia que surgió respecto de la propia determinación de las masas atómicas impidió que alguien tuviera éxito en esta tarea.

En 1864 Meyer publicó la primera edición de su libro de texto: *Die Modernen Theorien der Chemie* en el cual utilizaba las masas atómicas para ordenar 28 elementos en 6 familias que compartían

propiedades físicas y químicas similares, dejando lugares en blanco para los elementos que aún no habían sido descubiertos.

Su principal avance con respecto a sus predecesores fue la introducción del concepto de valencia, número que representa la capacidad de combinación de un elemento, como el punto de vínculo entre los elementos de una misma familia y la forma en que las familias se ordenaban unas con respecto a las otras.

En su esquema original, las valencias de las familias, que comenzaban con el grupo del carbono, eran 4, 3, 2, 1 y 2. Meyer publicó su trabajo clásico en 1870 (*Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte* en la publicación *Justus Liebigs Annalen der Chemie*) donde describía la evolución de su trabajo desde 1864. Este trabajo en particular es famoso por la forma gráfica en que mostró la periodicidad del volumen atómico mediante un gráfico de esta propiedad en función del peso atómico. Muchos químicos, incluido Bunsen, tuvieron sus dudas respecto de la validez de la ley periódica, pero con el paso del tiempo se fueron convenciendo uno tras otro.

Meyer se vio envuelto en una larga disputa con Mendeleev por la prioridad en cuanto al descubrimiento de la ley periódica, la que no se resolvió durante su vida. Permaneció los últimos 20 años como profesor en la Universidad de Tübingen.

Capítulo 8

Cambios de estado

En los capítulos previos hemos analizado las propiedades de los gases y los líquidos. Durante su estudio encontramos que es posible que la materia sufra cambios en el estado de agregación en que se encuentra. También hemos encontrado que durante dichos cambios de estado la temperatura siempre se mantiene constante.

En este capítulo estudiaremos los cambios de estado, las relaciones que hay entre ellos y las condiciones de presión y temperatura en las que cada estado de agregación es estable.

Antes de comenzar debemos definir cada uno de los cambios de estado que serán discutidos a lo largo de este capítulo y en el resto del libro. Ya hemos definido como *vaporización* al pasaje de un líquido al estado gaseoso; y *licuación* como el proceso inverso. El pasaje del estado sólido al líquido se denomina *fusión* y al opuesto *solidificación* o *congelación*. Al pasaje del estado sólido al gaseoso sin pasar por el estado líquido se lo denomina *sublimación* y al proceso opuesto se lo denomina *deposición*. El término deposición se utiliza también para describir otros procesos en los cuales una determinada sustancia se deposita sobre otra por ejemplo, deposición química en vacío, electrodeposición, etc.

En el *Figura 8.1* se resumen todos los procesos mencionados y sus vinculaciones.

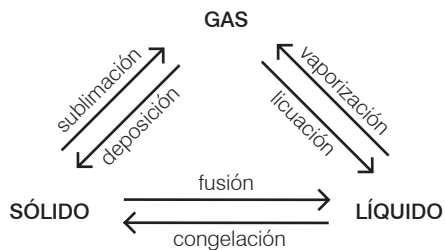


Figura 8.1: Definición de los distintos cambios de estado.

Todos estos procesos son de naturaleza física pues la materia no sufre alteración en su composición cuando cambia de estado de agregación y se producen por cambios en la temperatura, presión o el volumen.

8.1. Equilibrio entre fases

En un sistema formado por una sustancia pura que está en más de un estado de agregación y no hay una transformación visible en ninguna de las fases (ver *Capítulo 1*) presentes se dice que estas fases están en equilibrio. Por ejemplo, un recipiente, aislado térmicamente del exterior, que contiene agua líquida, hielo y vapor de agua tiene tres fases: sólido, líquido y vapor. El equilibrio al que nos referimos es un equilibrio dinámico.

Es evidente que el estudio de este sistema es complejo pues se deberían analizar todos los equilibrios que están establecidos simultáneamente. Sin embargo es posible analizarlos por separado para mejor comprenderlos. En el *Capítulo 7* hemos estudiado el equilibrio líquido-vapor y cómo cambia la presión de vapor de un líquido con la temperatura. Resulta conveniente volver a analizar la curva que se obtiene al representar los valores de presión de vapor en función de la temperatura. En la *Figura 8.2* se representan los valores de presión de vapor en función de la temperatura para el agua.

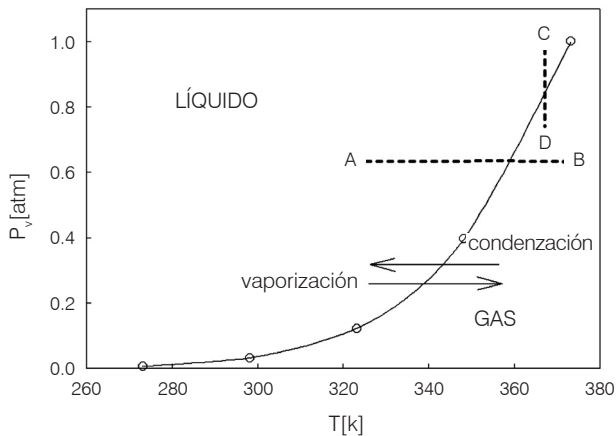


Figura 8.2: Curva de equilibrio líquido-vapor para el agua.

Todos los puntos que se muestran en la *Figura 8.2* fueron obtenidos una vez que el sistema había llegado al equilibrio a la temperatura de la experiencia. Por esto a la curva que une todos los puntos se la denomina *curva de equilibrio* líquido-vapor. Cada uno de los puntos de la curva representa las condiciones en las cuales las dos fases, líquida y vapor, están en equilibrio. La región de valores de presión y temperatura que se encuentra por

encima de la curva corresponde a las condiciones en las que es estable la fase líquida y la zona que queda por debajo de la curva es la región de estabilidad de la fase gaseosa.

Si el sistema se encuentra en las condiciones de presión y temperatura que se indica como punto A en la *Figura 8.2*, la fase estable es la líquida. Si a partir de este punto se comienza a elevar la temperatura manteniendo la presión constante, es decir nos movemos por la línea de puntos, AB, el líquido se calentará hasta llegar a la temperatura que corresponde exactamente a la curva. En dicho punto el líquido comienza a hervir y ocurre el cambio de estado. Una vez que se continúa aumentando la temperatura, siempre siguiendo la línea de puntos, se atraviesa la línea y ahora la fase estable es la gaseosa.

Si el sistema se encuentra inicialmente en el punto C y se disminuye la presión manteniendo la temperatura constante, ahora se recorre la línea de puntos vertical, CD. En el punto C la fase estable es la líquida, a medida que se disminuye la presión no ocurre nada hasta que se llega al punto en el que la línea de puntos corta a la curva de equilibrio líquido-vapor. Aquí se establece el equilibrio líquido-vapor y el líquido comienza a hervir nuevamente. Si se continúa disminuyendo la presión, se cruza la curva de equilibrio y la fase líquida ya no es más estable convirtiéndose todo el líquido en gas o vapor.

De esta forma hemos visto cómo es posible modificar el estado de agregación de la materia variando las condiciones de presión y temperatura. El diagrama de la *Figura 8.2* resulta útil cuando se desea conocer el estado en que se encontrará una determinada sustancia en ciertas condiciones de presión y temperatura. Este tipo de diagrama también permite conocer las regiones de estabilidad de cada una de las fases involucradas en el equilibrio correspondiente a la curva representada.

8.2. Diagrama de fases

El mismo método utilizado para estudiar el equilibrio líquido - vapor se puede emplear con los otros cambios de estado y sus respectivos equilibrios que han sido representados en la *Figura 8.1*. Para todos ellos se pueden construir curvas similares a las de la *Figura 8.2*. Sin embargo resulta aún más útil otro tipo de diagrama en el cual se representan todas las curvas de equilibrio entre las distintas fases. A este tipo de diagrama se lo denomina *diagrama de fases* de una sustancia.

Como se acaba de decir, si se representan todas las curvas de equilibrio entre las distintas fases en un mismo gráfico se obtiene el diagrama de fases de la sustancia en cuestión. Este tipo de diagrama muestra en forma global las condiciones en que cada fase es estable y en las que dos o más de ellas pueden coexistir.

El conocimiento de los diagramas de fases resulta crucial en muchas aplicaciones pues permiten predecir el comportamiento de las sustancias en todas las condiciones de presión y temperatura. Estos diagramas son de naturaleza empírica pues se los determina experimentalmente y muchos científicos dedican esfuerzos para construir teorías o modelos que permitan reproducirlos.

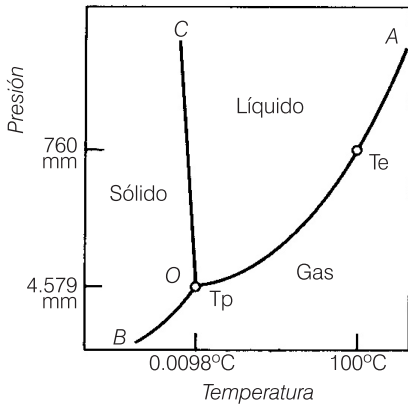


Figura 8.3: Diagrama de fases para el agua.

En la *Figura 8.3* se muestra el diagrama de fases para el agua. La curva BO representa las condiciones de equilibrio entre las fases sólida y gaseosa; la curva OA corresponde al equilibrio líquido - gas y la OC al equilibrio líquido - sólido. En el diagrama hay un punto (T_p) en el cual coinciden todas las curvas; a este punto se lo denomina *punto triple* pues son tres las fases que coexisten en estas condiciones de temperatura y presión (0.0098°C y 4.579 mm_{Hg}). También se ha indicado sobre la curva OA la temperatura de ebullición normal del agua (T_e).

El diagrama de fases del agua presenta una característica que lo hace único. Esta característica es la pendiente de la curva de equilibrio sólido - líquido (OC) que es negativa. Este hecho se debe a que la densidad del agua sólida es menor que la del agua líquida. Ningún otro líquido presenta esta característica que resulta clave para la vida en nuestro planeta. En efecto, si la densidad del hielo fuera mayor que la del agua líquida, los bloques de hielo se sumergirían hasta el fondo de los océanos y lagos. Esto produciría una disminución de la temperatura del agua y por lo tanto del planeta. Además, y dado que en las profundidades de los mares la luz solar no llega, el hielo no se derretiría con lo que al cabo de un tiempo todas las masas de agua del planeta se solidificarían y no existiría la vida tal como la conocemos.

Debido a que el hielo flota en el agua, las masas de hielo polares que se desprenden y son arrastradas por las corrientes y el viento hacia regiones más cálidas se derriten por absorción de calor. Este fenómeno, juntamente con la evaporación del agua, contribuye a la moderación de la temperatura del planeta.

Un diagrama de fases de cualquier otra sustancia es semejante al que se muestra en la *Figura 8.4* y que corresponde al dióxido de carbono. En dicho diagrama se han indicado el punto triple que coincide con la temperatura de fusión del CO_2 . También se indica la temperatura de sublimación (T_s) a la cual el CO_2 , a presión atmosférica, pasa del estado sólido al gaseoso sin pasar por el estado líquido. Al CO_2 sólido se lo conoce como nieve carbónica o hielo seco y se utiliza como refrigerante. Debe notarse que, a presión atmosférica, la temperatura de equilibrio entre el sólido y el gas es de -78°C.

Es importante señalar, antes de continuar, que los diagramas de fase que se muestran en las *Figuras 8.3* y *8.4* son solamente una porción del diagrama total. En efecto, estos diagramas solamente cubren valores de presión y temperatura moderados. Si se realiza

un estudio más amplio que incluye condiciones extremas se obtiene un diagrama mucho más complejo en el cual aparecen nuevas fases algunas de las cuales resultan ser variaciones del sólido, líquido y gas. A modo de ejemplo en la Figura 8.5 se reproduce el diagrama de fases del agua hasta presiones de aproximadamente 100 GPa (recordemos que 1 atm = 101.3 Pa y G es el prefijo giga que significa 10^9). Debe notarse que el diagrama de la Figura 8.3 representa solamente una minúscula parte del diagrama de la Figura 8.5 y que por comodidad en este gráfico se han rotado los ejes.

El grado de complejidad que se observa en el diagrama completo del agua es común a todas las sustancias. Para estudiar cómo se utiliza e interpreta un diagrama de fases tomamos como ejemplo el diagrama del agua que se representa en la Figura 8.6.

Suponga que el sistema se encuentra en las condiciones de presión y temperatura indicadas como punto p (sólido) y que desde allí se aumenta la temperatura manteniendo la presión constante, es decir se recorre la línea punteada pm en dirección a m . El sistema se calienta hasta alcanzar la línea del equilibrio sólido-líquido OC , en ese momento comienza la transformación de sólido a líquido. Cuando se cruza la línea OC la fase sólida no es más estable y solamente hay líquido en el sistema. Si la temperatura continúa aumentando el líquido se calienta hasta llegar a la curva de equilibrio líquido vapor OA donde comienza la ebullición. A la derecha de la curva OA la fase líquida no es estable y el sistema está en el estado gaseoso o vapor, según se esté por encima o por debajo de la temperatura crítica del agua.

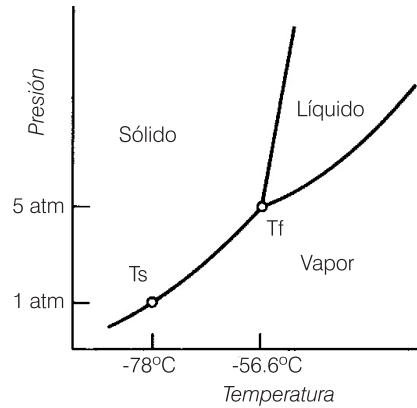


Figura 8.4: Diagrama de fases para el dióxido de carbono (CO_2).

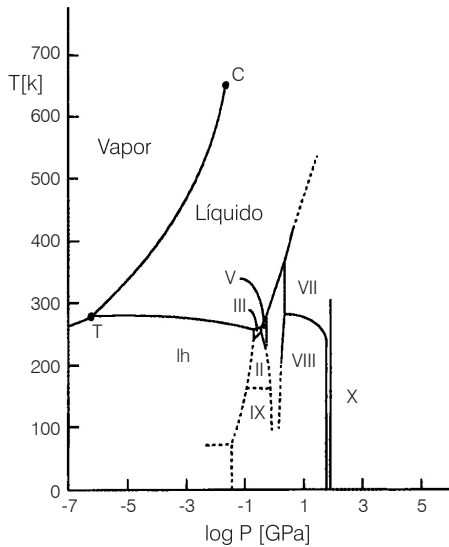


Figura 8.5: Diagrama de fases para el agua. (Reproducido de: S.A. Gramsch; J. Chem. Ed.; 77 (6); 718 (2000)).

Otra transformación posible es la indicada por la línea on . En este caso el sistema pasa del estado sólido al gaseoso al disminuir la presión a temperatura constante. Si el punto o se encontrara en la región COA (líquido) por disminución de la presión se produciría primero la transformación líquido-sólido y luego sólido-vapor.

Las propiedades exhibidas por la materia en condiciones de presión y temperatura extremas resultan de interés tanto teórico como aplicado. Una de las aplicaciones más conocidas es la extracción de compuestos con solventes en condiciones hipercríticas (muy por encima del punto crítico) siendo el solvente más utilizado el dióxido de carbono. Desde el punto de vista teórico, el estudio de sistemas en condiciones extremas permite obtener información respecto de las interacciones entre átomos o moléculas.

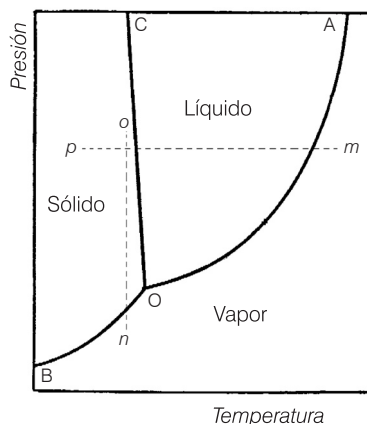


Figura 8.6: Diagrama de fases esquemático del agua.

8.3. Principio de Le Chatelier

Cada una de las curvas que componen el diagrama de fases de una sustancia puede ser descrita en forma cuantitativa mediante ecuaciones del tipo de la de Clausius-Clapeyron, sin embargo resulta útil el conocido Principio de Le Chatelier para predecir en forma cualitativa cómo evoluciona un sistema que ha sido perturbado en su estado de equilibrio dinámico.

Este principio, que se aplica a sistemas en equilibrio dinámico, dice que todo sistema que ha sido perturbado de su estado de equilibrio reaccionará de manera de oponerse al cambio producido.

Esto significa que, por ejemplo, si se disminuye un poco la presión, el sistema generará un cambio que implique compensar dicha disminución. Por ejemplo, si un líquido se coloca en un recipiente cerrado, el sistema alcanzará el equilibrio líquido-vapor una vez que se logre establecer la presión de vapor a la temperatura a la que se encuentra el recipiente. Si, una vez alcanzado el equilibrio, el recipiente es abierto, las moléculas del vapor, en equilibrio con el líquido, escapan del recipiente y el sistema tratará de compensar esta pérdida produciendo más evaporación. Por este motivo, cualquier líquido en un recipiente abierto eventualmente se evaporará por completo.

En el *Capítulo 13*, dedicado al estudio del equilibrio químico, se analizarán más ejemplos de la aplicación de este principio.

8.4. Regla de las fases

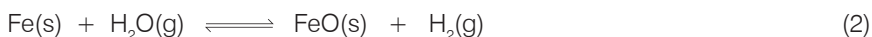
Las condiciones de equilibrio entre las distintas fases pueden resumirse mediante la *regla de las fases*. Esta regla fue enunciada por el químico norteamericano J.W. Gibbs en 1876 y aplicada intensivamente a problemas químicos por el químico francés H.L. Le Chatelier.

Se define al *número de componentes* de un sistema en equilibrio como el menor número de constituyentes mediante los cuales se puede expresar la composición de cada fase. Por ejemplo, en el caso del sistema que está formado por agua líquida, sólida y gaseosa, el número de componentes es uno solo, el agua. Otro ejemplo, más complejo, es el representado por el equilibrio:



En este sistema existen tres fases dos de las cuales son sólidas (CaCO_3 y CaO) y una fase gaseosa (CO_2). Sin embargo, el sistema tiene dos componentes que pueden ser cualquiera de los pares que se forman con las sustancias que definen el equilibrio. Si se eligen, por ejemplo, el CaO y el CO_2 , entonces la composición de la fase sólida, carbonato de calcio, queda expresada en función de estas especies a través de la ecuación química. El estado de equilibrio del sistema se indica mediante la fecha doble.

Otro ejemplo más complicado es el representado por el equilibrio siguiente:



En este caso el sistema tiene tres fases, dos sólidas (Fe y FeO) y una gaseosa (H_2O e H_2). Para poder definir perfectamente la composición del sistema se requieren tres componentes. En efecto, las fases sólidas quedan definidas por Fe y FeO y uno de los componentes, H_2 , es necesario para definir la composición de la fase gaseosa.

Se define al *número de grados de libertad* de un sistema como el número de variables (temperatura, presión, concentración, etc.) que se requieren para definir el estado de equilibrio del sistema. Un sistema que tiene un grado de libertad se lo denomina monovariante, a uno que tiene dos, bivariante y a uno con tres grados de libertad, trivariante.

Por ejemplo, un sistema que presenta una sola fase como puede ser agua líquida, tiene dos grados de libertad pues se requieren fijar la temperatura y la presión para definir el estado de equilibrio en que se encuentra. Esto se puede inferir rápidamente de los diagramas de fase, por ejemplo la *Figura 8.3*, donde es necesario explicitar la presión y

la temperatura para definir el estado en que se encuentra el agua líquida y el sistema es bivariante. Cuando en el equilibrio coexisten dos fases las condiciones que definen este estado están dadas por alguno de los puntos de las curvas (BO, OC y OA) que constituyen el diagrama de fases. En este caso solamente es necesario fijar una variable, presión o temperatura, para definir el estado del sistema y éste es univariante.

En el caso particular del punto triple donde tres fases coexisten no existen grados de libertad pues el equilibrio queda determinado por la condición de coexistencia de las tres fases y el sistema se dice invariante. En consecuencia, cuando el sistema es invariante se dice que se encuentra en un punto fijo.

Siempre que el equilibrio de un sistema esté definido por la temperatura, presión o concentración de las especies presentes, el número de grados de libertad (F) del sistema se vincula con el número de componentes (C) y con el número de fases presentes (P) a través de la denominada regla de las fases:

$$F = C - P + 2 \quad (3)$$

Por ejemplo, para el agua se encontró que para el sistema en una sola fase éste es bivariante; cuando hay dos fases en equilibrio es univariante, e invariante cuando coexisten las tres fases. En este caso $C = 1$ por lo que $F = 3 - P$. Se observa que siempre el número de grados de libertad más el número de fases debe ser igual a 3.

Esta regla permite predecir, por ejemplo, que para un sistema de un solo componente el número máximo de fases en equilibrio será tres y el sistema, en esas condiciones, es invariante. En efecto, si aplicamos la ecuación 3 con $C = 1$; $P = 3$ se obtiene que $F = 0$; si se hubiera supuesto la existencia de 4 fases en equilibrio el resultado daría que $F = -1$ lo que significa que se ha fijado una variable de más.

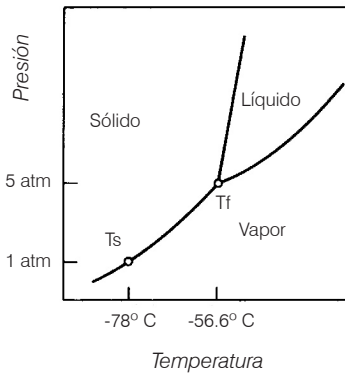
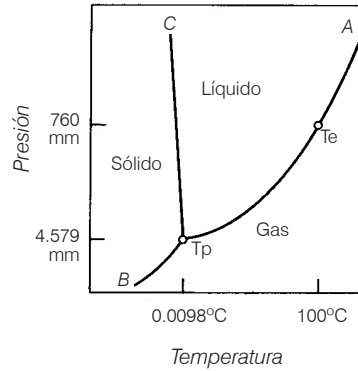
Problemas y preguntas

8.1. Problemas resueltos

P-1. Utilizando el diagrama de fases del agua que se muestra a continuación indique en qué estado se encontrará la misma en las siguientes condiciones: a) 1 atm y 90°C; b) 100 Torr y 110°C; c) 3 Torr y 25°C y d) 1.5 atm y 0°C.

En el diagrama de fases los valores de presión y temperatura definen las coordenadas de un punto en dicho diagrama. Por lo tanto es suficiente con localizar dichos puntos para predecir el estado de agregación del agua en cada condición solicitada.

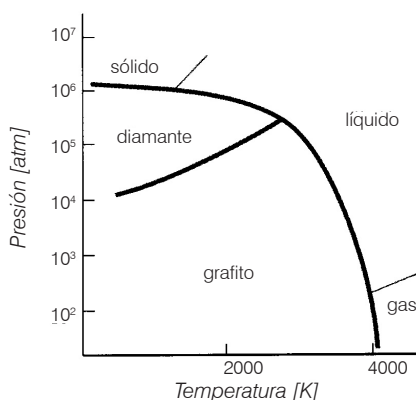
De este modo resulta que en a) el agua está en estado líquido; en b) el estado de agregación es gaseoso; en c) es gaseoso y en d) el agua permanece líquida.



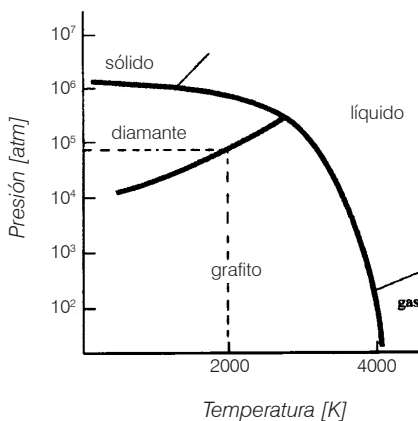
P-2. Empleando el diagrama de fases del dióxido de carbono que se muestra a continuación indique en qué estado se encuentra esta sustancia en las siguientes condiciones: a) 1 atm y -80°C; b) 3 atm y -50°C; c) 4 atm y -55°C; d) -55°C y 6 atm.

Igual que en el problema anterior se deben ubicar las coordenadas en el diagrama de fases para determinar el estado de agregación del dióxido de carbono en las condiciones solicitadas. En este caso resulta que en la condición definida para el punto a) el CO_2 es sólido; en b) es gaseoso o vapor; en c) es vapor y en d) líquido.

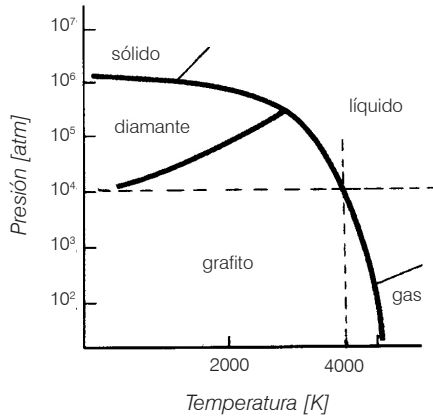
P-3: A continuación se muestra el diagrama de fases del carbono. En él se indican las condiciones extremas que se requieren para transformar el grafito en diamante. Utilizando este diagrama conteste las siguientes preguntas: a) A 2000 K ¿cuál es la presión mínima para convertir grafito en diamante?; b) ¿Cuál es la mínima temperatura a la cual puede existir el carbono en estado líquido a presiones por debajo de las 10000 atm?; c) ¿A qué presión el grafito funde a 3000 K?; d) ¿Es el diamante la forma estable del carbono en condiciones ordinarias?



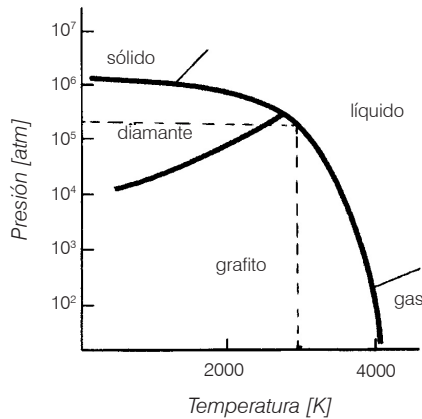
a) Observando el diagrama se encuentra que a 2000 K la presión mínima para convertir grafito en diamante está próxima a 10^5 atm. En la figura siguiente se indica el punto determinado sobre el gráfico.



b) Para contestar esta pregunta se traza una línea horizontal a la presión de 10^4 atm y luego una vertical desde el punto de la curva de equilibrio líquido sólido hasta cortar el eje de la temperatura. En la figura siguiente se muestran ambas líneas con lo que se deduce que la temperatura mínima es aproximadamente 3583 K.



c) En este caso se traza una línea vertical a los 3000 K hasta la línea de equilibrio líquido - sólido y desde ese punto una línea horizontal hasta el eje de la presión. El resultado es que el grafito funde a una presión de aproximadamente 3×10^5 atm.



d) Las condiciones ordinarias de presión y temperatura se encuentran prácticamente en el origen de coordenadas del diagrama de fases por lo que la fase estable es el grafito.

8.2. Problemas propuestos

P-4. Empleando el diagrama de fases del dióxido de carbono indique qué ocurre con una muestra de esta sustancia que se encuentra a -60° y 1 atm cuando la presión es incrementada hasta las 15 atm.

Respuesta: según el diagrama de fases ocurre la transformación desde el estado gaseoso al sólido.

P-5. La humedad relativa, a una determinada temperatura, se define como el cociente entre la presión parcial del agua en el aire y la presión de vapor del agua pura. Si este cociente se multiplica por 100 se obtiene el porcentaje de humedad relativa en el aire a una temperatura dada. a) Calcule el porcentaje de humedad relativa a 30° si la presión parcial del agua en el aire es 25.0 Torr; b) Explique que ocurre si la temperatura del aire desciende hasta los 25°C. En la tabla siguiente se dan algunos valores de presión de vapor de agua.

T[°C]	22	23	24	25	30	37
P_{vap} [Torr]	19.83	21.07	22.38	23.76	31.83	47.08

Respuesta: a) el porcentaje de humedad relativa es 78.5%. b) Si la temperatura desciende a 25° el porcentaje calculado daría mayor que el 100% pues la presión parcial del agua en el aire es mayor que la presión de vapor del agua pura a esta temperatura. En consecuencia se debe producir la condensación del agua formando lo que se denomina bruma, niebla o rocío.

P-6. A las 5 de la tarde el Servicio Meteorológico anuncia que la temperatura ambiente es de 37°C, que la humedad relativa es del 64% y que se espera que la temperatura descienda hasta los 25°C durante la noche. Determine si es posible predecir la formación de niebla o lluvia por la noche. Justifique su respuesta.

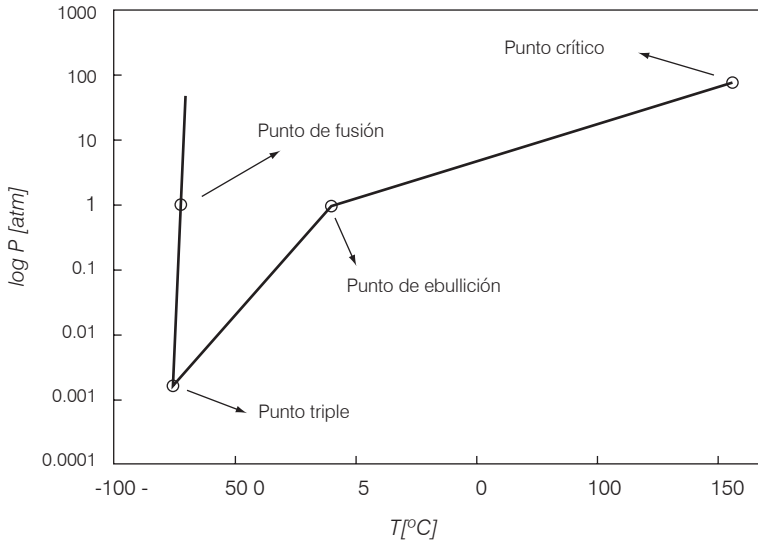
Respuesta: De la definición de humedad relativa se obtiene que la presión parcial del agua en el aire es 30.13 Torr que es mayor que la presión de vapor a la temperatura esperada para la noche, por lo tanto se puede predecir que habrá niebla o lluvia.

P-7. La presión de vapor del etanol a 25°C es 58.9 Torr. Una muestra de aire se satura con vapor de etanol y se coloca en un recipiente de 10 L a 25°C de manera que la presión parcial del etanol es 58.9 Torr. La presión total resultante en el recipiente es 750 Torr. Si la mezcla gaseosa está en equilibrio con una pequeña cantidad de etanol líquido a la misma temperatura. Luego el volumen del recipiente es reducido a 5 L. a) ¿Cuál es la presión total de la mezcla después de reducir el volumen? b) ¿Cuál es la presión parcial del etanol cuando se redujo el volumen del recipiente?

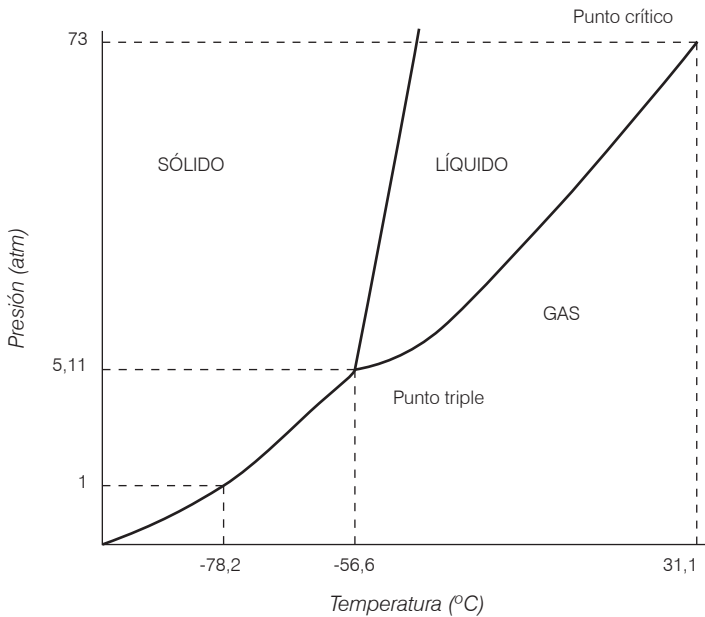
Respuesta: a) La presión total de la mezcla es 1500 Torr. b) La presión parcial del etanol, luego de reducir el volumen, es 117.75 Torr.

P-8. La temperatura de fusión normal del dióxido de azufre es -72.7°C y la de ebullición es -10°C. El punto triple corresponde a -75.5°C y una presión de 1.65 10⁻³ atm. La temperatura crítica es 157°C a 78 atm de presión. En base a esta información dibuje el diagrama de fases del dióxido de azufre. Indique en el gráfico las fases que son estables en cada área del mismo.

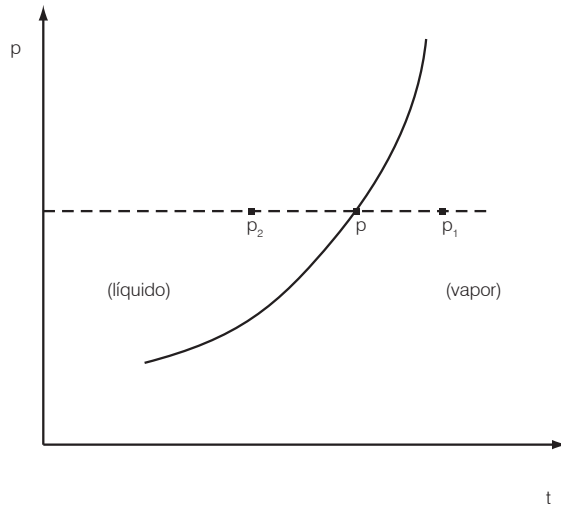
Respuesta: Representando los datos del problema en un gráfico donde la escala de presión es logarítmica se obtiene:



P-9. El punto triple del CO_2 está a -57°C y 5 atm. La temperatura crítica es 31°C y la presión crítica 73 atm. La presión de vapor del sólido a -78°C es 1 atm. El sólido funde a -53°C a 20 atm. La presión de vapor del líquido es 63.5 atm a 25°C . Dibujar un diagrama de fases aproximado.

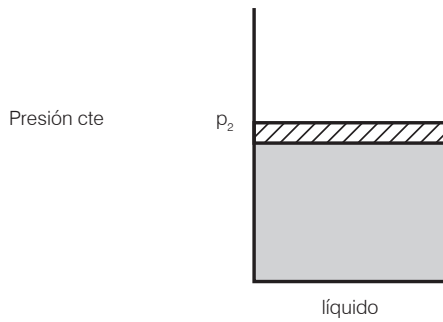


P-10.



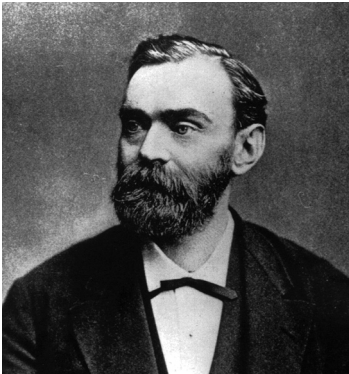
Dibuje y describa lo que sucede desde P_2 hasta llegar a P_1 .

Ayuda: en el punto P_2 se tiene el sistema en estado líquido. El recipiente posee un émbolo móvil. Sobre el sistema se ejerce una presión:



Los protagonistas

Alfred Nobel (1833 - 1896)



El creciente conocimiento que se adquiría sobre los gases y las reacciones químicas que los producían fue de gran importancia para la sociedad industrial moderna. No menos importante resultó la producción de explosivos, sustancias capaces de reaccionar liberando una gran cantidad de calor y productos gaseosos que se expanden rápidamente.

Lavoisier y du Pont (quién aprendió los secretos de la industria de Lavoisier y luego fuera el fundador de la empresa que aún hoy lleva su nombre) dedicaban sus esfuerzos a perfeccionar la pólvora que era conocida por la civilización occidental desde mediados del siglo XIV y aún antes en China y el Lejano Oriente. En el siglo XIX se desarrollaron nuevos explosivos tratando compuestos orgánicos con ácido nítrico. Entre estos explosivos se encuentra la dinamita, una forma estabilizada de la nitroglicerina, inventada por Alfred Nobel en 1867. De inmediato la dinamita, que es unas mil veces más poderosa que la pólvora negra, se utilizó en todo el mundo en la construcción de caminos, túneles, canales y cualquier otro proyecto de construcción que pueda imaginarse.

El padre de Nobel era un inventor y comerciante sueco radicado en San Petersburgo donde proveyó al ejército ruso con material de guerra incluyendo primitivas minas submarinas. Alfred

y sus hermanos fueron educados en el seno de su familia por tutores suecos y rusos en química y otros temas. Alfred se convirtió en un químico bastante competente pero, al mismo tiempo, expresaba sus deseos de convertirse en un escritor. En un intento por disuadirlo de esta última intención, su padre lo envió, cuando tenía 16 años, a realizar una estadía en París en el laboratorio de Théophile Pelouze donde compartió el laboratorio con el químico italiano Ascanio Sobrero que había logrado la síntesis de la nitroglicerina en 1846. A los 17 años, estudió en Nueva York con el inventor sueco-americano John Ericsson quién más tarde sería el constructor del Monitor, acorazado de la Unión, famoso por hundir en combate al acorazado de la Confederación Merrimac.

Cuando Alfred retornó a San Petersburgo la fábrica de explosivos de su padre estaba en una situación floreciente pues se estaba desarrollando la Guerra de Crimea; sin embargo, al finalizar esta guerra, la fábrica quebró y los Nobel se dedicaron a investigar un método para fabricar nitroglicerina en cantidades. En 1862 abrió su fábrica en las cercanías de Estocolmo, una aventura que le costaría la vida a su hermano menor Emil. Perseverando en sus estudios, descubrió que la tierra silíceo estabiliza la nitroglicerina, logrando el descubrimiento de la dinamita.

A partir de este descubrimiento se convirtió en un hombre de inmensa fortuna mediante la creación de empresas y vendiendo derechos de patente sobre su invento. En 1875 creó la gelatina explosiva, una suspensión coloidal de nitrocelulosa en glicerina. En 1887 inventó la *ballistita*, una pólvora sin humo especial para propulsar proyectiles militares.

Nobel, el hombre que siempre trató de hacer más seguro el trabajo de sus empleados, estaba

profundamente preocupado por lo destructivo de sus inventos lo que lo llevó a establecer un premio a la paz en el mundo.

Murió en 1896 dejando su considerable fortuna como un fondo fiduciario para otorgar premios anuales en química, física, medicina o fisiología, literatura y paz. No es por casualidad que todas estas áreas de la ciencia y la política fueran las que más le interesaron durante su vida.

Capítulo 9

Estado sólido

En este capítulo estudiaremos las propiedades, estructura y comportamiento de la materia en estado sólido. Recordamos que las características que diferencian al estado sólido del gaseoso y líquido son, entre otras, que los sólidos retienen forma y volumen propios; son incompresibles y las velocidades de difusión, de un sólido en otro, son extremadamente bajas.

Los sólidos están constituidos por partículas que están principalmente localizadas y a temperatura ambiente vibran y rotan alrededor de una posición de equilibrio. La energía térmica que provoca esta vibración y rotación es función de la temperatura absoluta.

De acuerdo a la estructura que presentan los sólidos pueden ser *sólidos cristalinos* o *sólidos amorfos*. Los sólidos cristalinos se caracterizan porque las partículas que los componen ocupan posiciones en el espacio que se repiten con regularidad por lo que resultan con un grado de orden elevado y sus estructuras pueden describirse sobre la base de una porción representativa del total. En oposición, los sólidos amorfos se caracterizan por mostrar desorden y sus estructuras resultan mucho más complicadas.

Como ejemplos de sólidos cristalinos se pueden mencionar al cloruro de sodio (sal común); fluorita (CaF_2); etc. Entre los sólidos amorfos se encuentran los vidrios, las gomas, los polímeros (en ciertas condiciones), etc.

En muchos casos la obtención de un sólido amorfo o cristalino depende de la velocidad con que se enfría el líquido del que provienen. En general, un enfriamiento lento produce sólidos cristalinos y uno rápido, uno amorfo. La diferencia puede imaginarse como debida a que en el enfriamiento lento las partículas que forman el sólido pueden reordenarse hasta ocupar sus posiciones más estables generando una estructura más ordenada. Por el contrario, cuando el líquido se enfría bruscamente, las partículas no pueden llegar a sus posiciones de equilibrio y la estructura resultante es desordenada.

Los líquidos *superenfriados* constituyen un tercer tipo de sólido y dentro de los cuales algunos autores consideran al vidrio en razón que éstos fluyen aunque muy lentamente. Las estructuras de los vidrios muestran orden a cortas distancias.

Una característica que diferencia netamente a los sólidos cristalinos es que éstos presentan un punto de fusión bien definido; en cambio los sólidos amorfos, incluidos los vidrios, comienzan a ablandarse antes de alcanzar la temperatura de fusión.

9.1. Estructuras de sólidos y rayos X

Los científicos pueden determinar las estructuras de los sólidos, es decir, describir las posiciones que ocupan en el espacio cada una de las partículas que lo componen por medio de experimentos que indirectamente revelan las posiciones de dichas partículas. Estos experimentos requieren que un instrumento interactúe con los átomos y moléculas para producir, como resultado, una señal que esté vinculada con las posiciones de los átomos o moléculas. Estos aparatos, en general, deben utilizar algún tipo de radiación cuya longitud de onda sea lo suficientemente pequeña como para poder interactuar con las partículas del sólido. Esta condición es cumplida por los rayos X cuya longitud de onda es de aproximadamente 0.1 nm.

Cuando un haz de rayos X atraviesa un sólido cada átomo actúa como centro de dispersión de la radiación. Las ondas dispersadas por distintos átomos interfieren entre ellas produciendo el refuerzo o anulación de la intensidad de la radiación como se muestra para los dos casos extremos en la *Figura 9.1*.

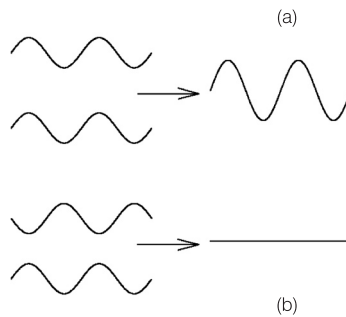


Figura 9.1: Interferencia de ondas. (a) interferencia constructiva. (b) interferencia destructiva.

En la *Figura 9.1* (a) se muestra dos ondas que están en fase (los mínimos y los máximos de ambas ondas coinciden) que interfieren en forma constructiva. El resultado es que la onda resultante presenta una intensidad mayor que las ondas originales. En la

parte (b) se muestran dos ondas que no están en fase (sus máximos y mínimos están desplazados) y su interferencia es destructiva. En este caso la intensidad de la onda resultante es cero. Como se dijo antes, estos casos representan las situaciones límite, entre ambos hay toda una gama continua de posibilidades que producen intensidades entre el máximo, caso (a), y cero, caso (b). Al fenómeno de dispersión se lo denomina como *difracción* y la técnica que utiliza estos hechos se denomina *difracción de rayos X*. El instrumento utilizado es el *difractómetro de rayos X* cuyo esquema básico se muestra en la *Figura 9.2*.

El sólido, cuya estructura se desea conocer, se coloca en el camino de un haz de rayos X y detrás de él se coloca una placa fotográfica que será impresionada por los rayos X incidentes tal como ocurre en la obtención de una radiografía.

Una vez concluido el experimento la placa fotográfica es revelada y el resultado se muestra en la *Figura 9.3*.

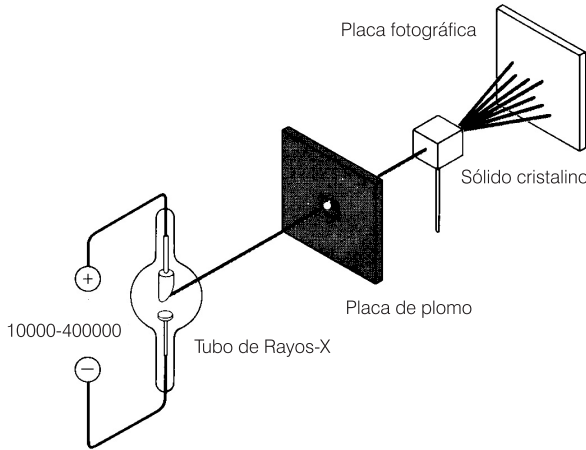


Figura 9.2: Esquema de un experimento de difracción de rayos X.

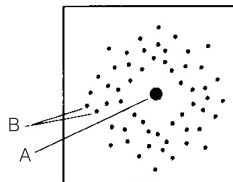


Figura 9.3: Fotografía obtenida en el experimento de difracción de rayos X.

La fotografía muestra en el centro (A) una mancha debida al haz de rayos X original que atraviesa el sólido sin sufrir difracción. Rodeando al haz incidente aparecen una serie de puntos (B) que resultan de las interferencias de los haces difractados. En 1912 el físico alemán Max von Laue demostró que cualquier sólido cristalino es capaz de producir este efecto y obtuvo las ecuaciones matemáticas que permiten, a partir de la fotografía de la *Figura 9.3*, reconstruir la posición en el espacio de los átomos que produjeron la figura de difracción. Es decir, encontró el método por el cual se puede conocer la estructura de un sólido cristalino.

Debe notarse que los puntos obtenidos en la fotografía de la *Figura 9.3* están simétricamente distribuidos alrededor del punto correspondiente al haz incidente. Todos los cristales producen este efecto aunque la distribución de puntos es diferente. El método ideado por von Laue es complicado desde el punto de vista matemático y requiere el uso de conceptos y herramientas matemáticas que están fuera del alcance de este libro. El lector interesado en obtener más detalles puede recurrir a la bibliografía que se agrega al final del libro.

Otra aplicación de la difracción de rayos X desarrollada por dos científicos ingleses William y Lawrence Bragg, padre e hijo, consiste en determinar la distancia entre los planos que componen a un sólido cristalino. Ellos describieron el fenómeno como si fuera un problema de reflexión.

Suponga un sólido formado por un arreglo regular de partículas que se distribuyen en planos paralelos tal como se muestra en la *Figura 9.4*.

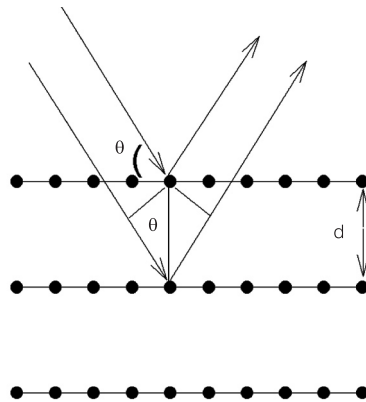


Figura 9.4: Esquema de un reticulado de partículas. θ es el ángulo con el que los rayos X inciden sobre el sólido y d es la distancia entre los planos.

Cuando el haz de rayos X incide sobre el primer plano de átomos del sólido éste es reflejado con el mismo ángulo de incidencia, θ . Los rayos que pasan el primer plano son reflejados por los átomos del segundo plano con el mismo ángulo, θ . De la misma

forma todos los planos, hasta donde el haz de rayos X puede penetrar, reflejan el haz incidente con el mismo ángulo.

Si se coloca una placa fotográfica en la posición adecuada se obtiene una imagen de los rayos reflejados. Tal como se explicó antes, para poder obtener un punto en la placa fotográfica los rayos que emergen del sólido deben interferir constructivamente (estar en fase). Para que dos rayos que emergen del sólido estén en fase la diferencia de caminos que recorren debe ser un número entero de veces su longitud de onda, λ . Realizando un simple análisis trigonométrico de la Figura 9.4 se encuentra que la diferencia de caminos es $2d\sin\theta$, por lo que la condición de interferencia constructiva es:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n=1,2,3 \dots \quad (1)$$

La ecuación 1 es la condición de Bragg. Con ella es posible interpretar la fotografía obtenida y determinar el valor de la distancia entre los planos si se conoce el ángulo de incidencia de los rayos X y su longitud de onda. Si además se miden las intensidades luminosas en la fotografía, es posible calcular las posiciones que ocupan los átomos y en consecuencia, conocer la estructura del sólido.

Los Bragg, padre e hijo, recibieron el premio Nobel de física en 1915 por los avances que lograron en *crystalografía* (rama de la ciencia que estudia la estructura de los compuestos en estado sólido). La química inglesa Dorothy Hodgkin, utilizando estas técnicas, recibió el premio Nobel por la determinación de estructuras de moléculas de interés biológico. Entre sus descubrimientos figuran la determinación de las estructuras de moléculas tales como la insulina, vitamina B-12 y la penicilina.

9.2. Energía de red

Antes de continuar el estudio de la estructura de los sólidos cristalinos es necesario analizar el proceso de formación de un sólido constituido por iones. La formación de un sólido de estas características depende de varias condiciones.

Se define como *energía de red*, E_r , a la energía puesta en juego cuando se forma un mol de cristal a partir de iones en fase gaseosa.

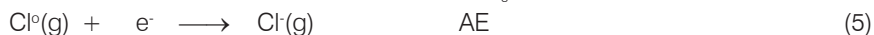
Este proceso puede representarse como la ecuación química:



En primer lugar debemos señalar que la energía de red se puede determinar indirectamente de resultados experimentales considerando los estados inicial y final del sistema. Este enunciado permite construir lo que se conoce como ciclo de *Born-Haber*.

Un ciclo de Born-Haber consiste en descomponer el proceso que se desea estudiar en una serie de pasos o reacciones de las cuales se conocen los valores de las cantidades de energía que las acompañan.

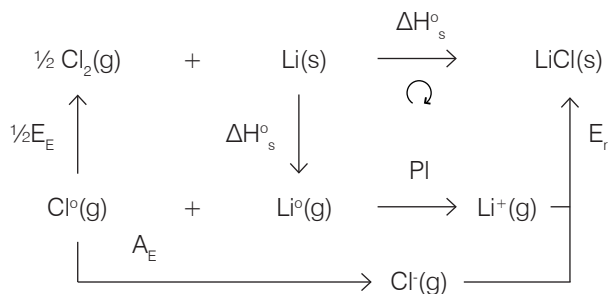
El proceso indicado por la ecuación 2 puede descomponerse en varias reacciones químicas con sus correspondientes energías:



Donde E_{E} es la energía de enlace, $\Delta H_{\text{s}}^\circ$ el calor de sublimación, AE es la afinidad electrónica, PI el potencial de ionización y ΔH_{f} el calor de formación.

Dado que se desea calcular el valor de E_{r} de la ecuación 2 es posible construir el ciclo cerrado de Born-Haber de la siguiente forma. En primer lugar, se puede suponer que los iones en fase gaseosa han sido obtenidos por ionización de cada uno de los átomos involucrados por lo que escribimos las ecuaciones 5 y 6. Para tener los átomos neutros necesarios en fase gaseosa hemos tenido que realizar dos procesos, uno de ellos es la sublimación del Li que es sólido para lo que se escribe la ecuación 4, y el otro es la disociación de las moléculas de Cl_2 proceso representado por la ecuación 3. La última etapa que consideramos es la reacción directa entre cloro gaseoso y litio sólido, ecuación 7, y cuya energía es la denominada *energía de formación* que se encuentra tabulada.

A partir de aquí se puede proceder de dos formas diferentes, una simplemente sumando y restando las reacciones que hemos escrito de manera que el resultado final sea la ecuación 2. Por lo dicho previamente, las energías puestas en juego en cada etapa se suman y restan igual que las reacciones de manera que el resultado final es el valor de E_{r} que estamos buscando. La otra forma consiste en construir un diagrama con las reacciones escritas que constituye el verdadero ciclo de Born-Haber. A continuación se muestra este ciclo.



Como el ciclo que hemos diseñado es un ciclo cerrado, vale que:

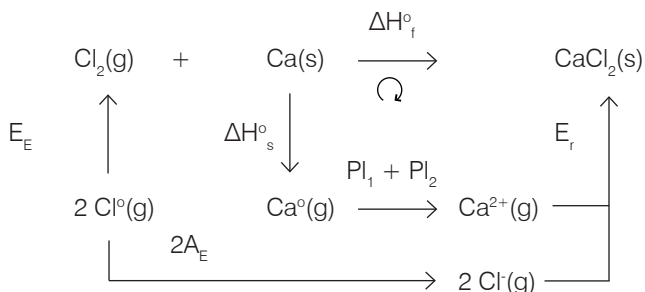
$$E_r = \Delta H_f^\circ - PI - AE - \Delta H_s^\circ + \frac{1}{2}E_E$$

$$E_r = -408,3 - 520,7 - (-348,7) - 161,5 + \frac{1}{2}(-242,3)$$

$$E_r = -862,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

donde hemos reemplazado los valores conocidos para cada cantidad de energía. Es posible comparar el valor obtenido con el calculado teóricamente: -834 kJ.mol^{-1} . Como podrá apreciarse la concordancia es muy buena.

A continuación se muestran dos ejemplos más de la construcción y aplicación de los ciclos de Born-Haber. En primer término se calcula la energía de red del cloruro de calcio (CaCl_2). El ciclo de Born-Haber que se puede construir es el siguiente:

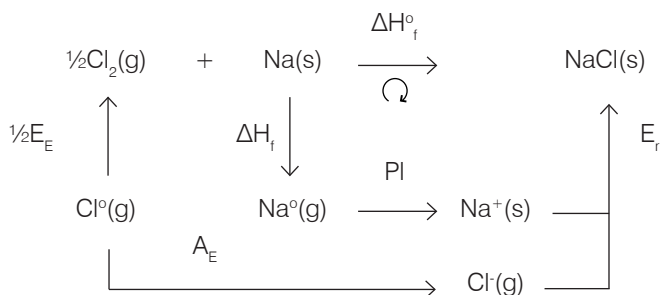


$$E_r = \Delta H_f^\circ - PI_1 - PI_2 - 2AE - \Delta H_s^\circ + E_E$$

$$E_r = -794,2 - 589,2 - 1147,5 - 2(-348,7) - 178,2 + (-242,3)$$

$$E_r = -2.254 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

El último ejemplo consiste en calcular la energía de red para el cloruro de sodio (NaCl).



Al igual que en los ejemplos anteriores y como se trata de un ciclo cerrado, vale que:

$$E_r = \Delta H_f^\circ - PI - AE - \Delta H_s^\circ + \frac{1}{2}E_E$$

$$E_r = -441,12 - 495,6 - (-348,7) - 108,1 + \frac{1}{2}(-242,3)$$

$$E_r = -787,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En la *Tabla 9.1* se muestran los valores de energía reticular calculados para algunos compuestos y se comparan con los valores experimentales.

Compuesto	experimental [kJ/mol]	teórico [kJ/mol]
MgF ₂	2880.02	2913.46
CaF ₂	2579.06	2583.24
AgCl	894.52	848.54
AgBr	881.98	823.46
AgI	869.44	794.20
CdI ₂	2353.34	1981.32

Tabla 9.1: Valores experimentales y calculados para algunos compuestos.

La energía de red aumenta cuanto menor es el radio de los iones involucrados y mayor es su carga. Los valores obtenidos para las energías de red de muchos compuestos indican que la formación de sólidos constituidos por iones es un proceso altamente favorecido desde el punto de vista energético. En este capítulo estudiaremos las propiedades estructurales de este tipo de sólidos. Finalmente, se puede agregar que, evidentemente este tipo de ciclos puede emplearse para determinar cualquiera de las energías involucradas si se conocen las demás.

9.3. Estructura de los cristales

Ciertas sustancias cuando pasan al estado sólido forman espontáneamente agregados con formas geométricas regulares tales como cubos, prismas, octaedros, etc., que se denominan *cristales*. Las formas cristalinas dependen de la sustancia y de las condiciones en que se obtiene el sólido.

El proceso para obtener una sustancia en estado sólido se denomina *cristalización*. Si el crecimiento del cristal se lleva a cabo lentamente se obtienen cristales de gran tamaño y con formas geométricas muy regulares. Al proceso mediante el cual un cristal incorpora más partículas provenientes de otra fase y por lo tanto, aumenta su tamaño, se lo denomina *crecimiento* del cristal. Cada sustancia adopta una estructura propia que se denomina *hábito de crecimiento*.

Por su forma geométrica regular los cristales tienen caras, aristas y vértices. Las *caras* son las superficies que marcan el límite del sólido. Cuando dos caras se intersecan entre ellas forman las *aristas* de la forma geométrica correspondiente al cristal. Los vértices se forman por la unión de más de 2 caras.

Un conjunto de cristales de una sustancia presentan una forma común y se diferencian en la distribución de su tamaño. Este grado de orden externo sugiere que el

crystal, internamente, también debe exhibir un elevado grado de orden. Es decir que los átomos, moléculas o iones que lo constituyen, deben ocupar posiciones definidas en el espacio que se repiten en cada uno de los cristales.

A continuación estudiaremos la forma de sistematizar el análisis de las formas que adoptan los cristales.

9.3.1. Celda unitaria

Cuando se tiene un conjunto de objetos iguales distribuidos en el espacio con una estructura geométrica determinada, su puede definir la estructura macroscópica del conjunto mediante una estructura mínima o patrón que se repite en las tres direcciones del espacio. Para aclarar esta idea y hacerlo lo más simplemente posible consideramos un ejemplo en dos dimensiones. En la *Figura 9.5* se muestra el arreglo regular de objetos en dos dimensiones que utilizaremos como ejemplo

Lo primero que debe hacerse es identificar la mínima unidad la que, repetida en las dos direcciones del plano, permitan reproducir el diseño total. A esta unidad o patrón del diseño se la denomina *celda unidad* o *celda unitaria*. La celda unitaria puede ser considerada como el “ladrillo” utilizado en la construcción del cristal.

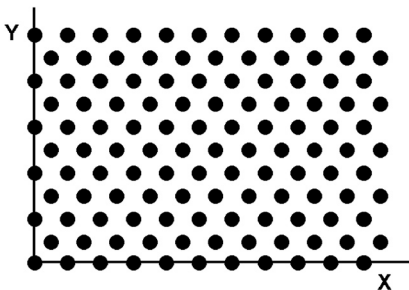


Figura 9.5: Arreglo regular de puntos en dos dimensiones.

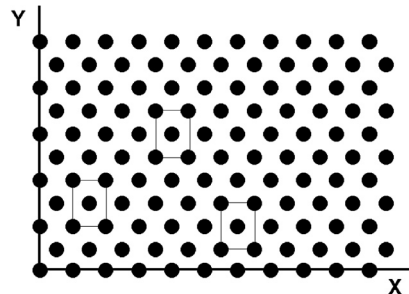


Figura 9.6: Cada rectángulo indicado es la celda unitaria elegida para representar la estructura.

La elección trivial sería escoger como celda unidad a uno de los puntos del arreglo, sin embargo, esta elección no resulta ser la más útil tal como se verá en lo que sigue. En la *Figura 9.6* se indican en varios lugares del arreglo la celda unidad que resulta ser la menor de todas las posibles y al mismo tiempo refleja la simetría del conjunto total.

Al arreglo del conjunto de puntos se lo denomina *red cristalina*, que en este caso es de solamente dos dimensiones. Las redes cristalinas en tres dimensiones, si bien son más complejas, pueden ser representadas mediante celdas unitarias relativamente sencillas.

9.3.2. Simetría cristalina

Las estructuras cristalinas contienen elementos de *simetría*. Un *elemento de simetría* es una entidad geométrica (por ejemplo una línea o eje, un plano, etc.) que define una *operación de simetría* (rotación, reflexión, etc.) la cual, realizada sobre la estructura cristalina produce una configuración igual a la de partida.

Los elementos más simples de simetría son los *planos*, *ejes* y *centros de simetría*. Un cuerpo tiene un *plano de simetría* cuando es posible dividirlo en dos partes tales que cada una es la imagen especular de la otra. Un *eje de simetría* es una línea alrededor de la cual se puede girar el cristal de manera que al cabo de una revolución completa muestra una o más veces la misma configuración. El *centro de simetría* es un punto tal que cualquier línea que pase por él cortará a las superficies opuestas del cristal a la misma distancia. En la *Figura 9.7* se muestran ejemplos de estos elementos de simetría.

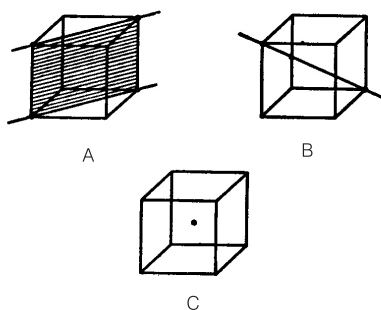


Figura 9.7: Elementos de simetría. Plano de simetría, A, eje de simetría, B, y centro de simetría, C.

9.3.3. Ejes cristalográficos

La forma más conveniente de describir la forma geométrica de un cristal es mediante sus *ejes cristalográficos*. Los ejes cristalográficos son, en general, tres y en algunos casos cuatro. Estos ejes cristalográficos se eligen de tal manera que se crucen en un punto y que guarden una relación definida con la forma del cristal. La elección de los ejes cristalográficos es arbitraria y en algunos casos pueden coincidir con ejes de simetría del cristal, o ser paralelos a ellos o a las aristas entre las caras principales. También pueden ser perpendiculares a uno o varios planos de simetría.

En general se trata que los ejes cristalográficos sean perpendiculares unos a otros, sin embargo esto no siempre es posible por lo que los ejes presentan distintas inclinaciones. En la *Figura 9.8* se muestra un ejemplo de ejes cristalográficos que coinciden con los ejes de coordenadas cartesianos.

En la Figura 9.8 los puntos indicados sobre cada eje definen un plano que corta a los ejes a las distancias a , b y c . Estas distancias son relativas pues dependen de dónde se coloque el origen de coordenadas pero sus relaciones son constantes. La convención es hacer b igual a la unidad de manera que la relación es:

$$a : b : c = a/b : 1 : c/b \tag{8}$$

Por ejemplo, para el sulfato de potasio la relación es $a : b : c = 0.573 : 1 : 0.742$.

Los ángulos entre los ejes se denominan α (entre los ejes b y c), β (entre los ejes a y c) y γ (entre los ejes a y b). Al conjunto de *razones axiales* (relaciones entre las longitudes de los ejes) y los ángulos constituyen los denominados *elementos del cristal*.

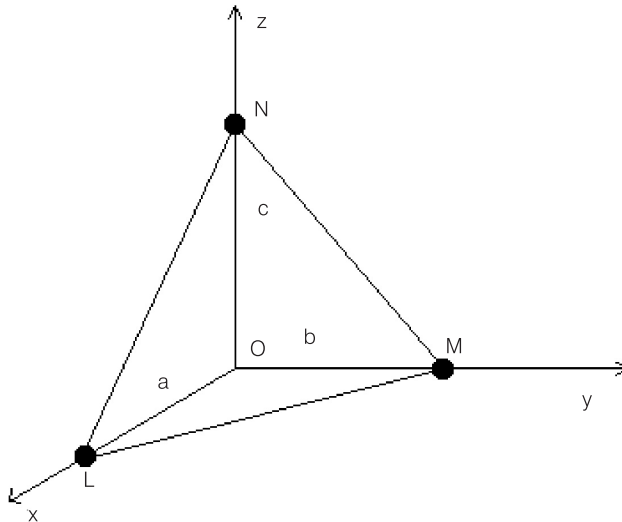


Figura 9.8: Ejemplo de ejes cristalográficos (a , b , c) que coinciden con los ejes cartesianos (x , y , z).

Si se miden los parámetros de cualquier cara de un cristal sobre los ejes cartesianos se encuentra que éstos son expresables como múltiplos enteros de los parámetros a , b y c . Por lo tanto, es posible representar una determinada cara en función de los ejes cristalográficos y de las razones axiales que le corresponden. El método utilizado fue propuesto por H. Miller donde cada cara se representa mediante tres números enteros, h , k y l que dan la relación entre los parámetros del plano unitario y los correspondien-

tes a la cara en cuestión. Para la cara LMN de la *Figura 9.8* los índices de Miller vienen dados por la relación:

$$OL : OM : ON = \frac{a}{h} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l}$$

De esta forma, cualquier cara del cristal se describe con el símbolo (hkl) . Si en la *Figura 9.8* se toma como plano unitario al plano LMN es evidente que los índices de Miller correspondientes a él serán todos iguales a la unidad y por lo tanto el símbolo que le corresponde al plano es: (111) . Cuando una cara del cristal corta a un eje en dirección opuesta a la mostrada en la *Figura 9.8* su índice se representa con el número que le corresponde pero con una barra sobre el mismo, por ejemplo: $(1\bar{1}1)$. Si un plano es paralelo a un eje el parámetro correspondiente a dicho eje será infinito y su correspondiente índice Miller es cero. Por ejemplo, en un cubo perfecto cuyas caras cortan solamente un eje cada una, los símbolos correspondientes a cada una de ellas son: (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ y $(00\bar{1})$.

9.3.4. Sistemas cristalográficos

Utilizando consideraciones puramente geométricas y los elementos de simetría que pasan a través de un punto es posible demostrar que solamente son posibles 32 diferentes clases de simetría cristalina o *grupos de simetría*. Estos grupos definen todas las formas en que se pueden distribuir alrededor de un punto del espacio, todos los elementos de simetría cristalográficos. Estas 32 clases de simetría se pueden agrupar en 7 *sistemas cristalográficos* que están caracterizados por los ángulos entre los ejes y las relaciones axiales. Seis de estos sistemas se representan mediante tres ejes cristalográficos mientras que uno solo, el hexagonal, requiere de cuatro ejes para su definición. En la *Figura 9.9* se muestran los 7 sistemas cristalográficos y en la *Tabla 9.2* se indican las características de cada uno.

Sistema	ángulos	relación axial
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a : b : c = 1 : 1 : 1$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a : b : c = 1 : 1 : x_1$
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a : b : c = x_1 : 1 : x_2$
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$a : b : c = x_1 : 1 : x_2$
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a : b : c = x_1 : 1 : x_2$
Hexagonal	$\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ; \delta = 90^\circ$	$a : b : c : d = 1 : 1 : 1 : x_1$
Romboédrico	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a : b : c = 1 : 1 : 1$

Tabla 9.2: Relaciones de ángulos y ejes que caracterizan a los 7 sistemas cristalográficos. x_1 y x_2 son los números que definen la relación axial.

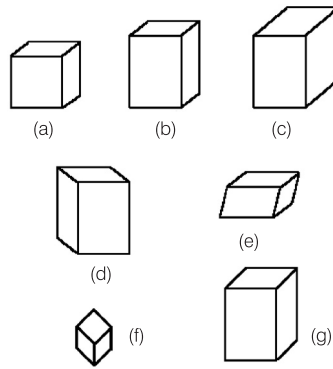


Figura 9.9: Los 7 sistemas cristalográficos: (a) cúbico; (b) tetragonal; (c) ortorrómbico o rómbico; (d) monoclinico; (e) triclinico; (f) romboédrico; (g) hexagonal.

9.3.5. Tipos de redes

A. Bravais demostró, utilizando argumentos geométricos, que solamente son posibles 14 clases de redes espaciales cuyas simetrías corresponden a los 7 grupos o sistemas cristalográficos que se acaban de describir. El descubrimiento de Bravais significa que solamente hay 14 formas distintas de ordenar objetos similares en un orden tridimensional regular. En las Figuras 9.10 a 9.14 se muestran estas 14 redes donde los puntos representan a las partículas que componen el cristal (iones, átomos o moléculas).

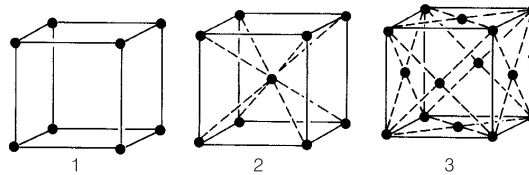


Figura 9.10: Redes cúbicas: 1: cúbica simple; 2: cúbica centrada en el cuerpo; 3: cúbica centrada en las caras.

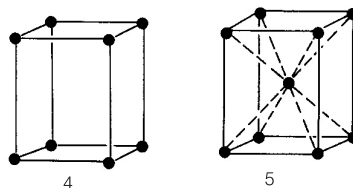


Figura 9.11: Redes tetragonales: 4: tetragonal simple; 5: tetragonal centrada en el cuerpo.

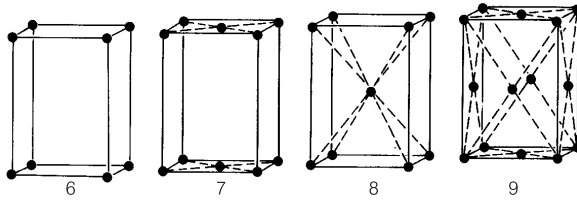


Figura 9.12: Redes ortorrómbicas: 6: ortorrómbica simple; 7: ortorrómbica centrada en la base; 8: ortorrómbica centrada en el cuerpo; 9: ortorrómbica centrada en las caras.

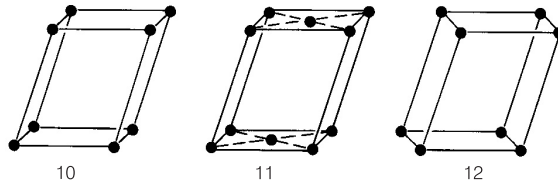


Figura 9.13: 10: red monoclinica simple; 11: red monoclinica centrada en la base; 12: red triclinica.

Las celdas que solamente tienen puntos en los vértices se denominan simples o *primitivas*. Cada una de las celdas mostradas contiene átomos, moléculas o iones representados por los puntos.

De todas las estructuras mostradas la más simple es la cúbica. En este grupo existen tres celdas: simple, centrada en el cuerpo y centrada en las caras.

Es importante notar que cada punto que define la celda unitaria no pertenece a una sola celda sino que es compartido con otras, por lo que resulta importante determinar el número exacto de átomos, moléculas o iones que pertenecen realmente a cada celda.

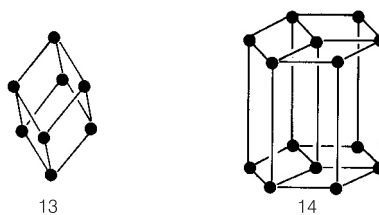


Figura 9.14: 13: red romboédrica; 14: red hexagonal.

El cálculo se realiza teniendo en cuenta consideraciones geométricas. Por ejemplo, la red cúbica simple de la *Figura 9.10* solamente tiene puntos en los vértices del cubo, 8 en total; y cada vértice está compartido entre 8 cubos por lo que en realidad, esta celda tiene

en total un solo punto. Para la red cúbica centrada en el cuerpo también hay 8 puntos correspondientes a cada vértice y uno en el centro del cubo que no es compartido con ninguna celda vecina. Por lo tanto en esta celda hay dos puntos propios ($8/8 + 1 = 2$ puntos). En la red cúbica centrada en las caras nuevamente hay 8 puntos en los vértices más 6 puntos, uno en el centro de cada cara. Los puntos de las caras están compartidos entre dos celdas por lo que, en total hay 4 puntos ($8/8 + 6/2 = 4$ puntos).

En la *Figura 9.15* se muestra, como ejemplo, una celda unidad cúbica centrada en las caras donde se indican las porciones de cada esfera que pertenecen a dicha celda.

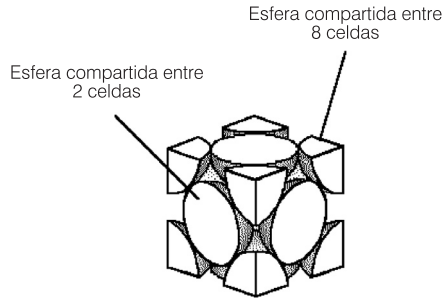


Figura 9.15: Celda unitaria cúbica centrada en las caras.

Cuando la celda unitaria contiene átomos, moléculas o iones solamente en los vértices de la misma se dice que es una celda *simple*; si hay partículas en el centro de cada cara, además de los vértices, se dice que la red es *centrada en las caras* y si hay una partícula en el centro de la celda y en los vértices, la celda se dice *centrada en el cuerpo*, ver *Figuras 9.10 a 9.14*.

Las estructuras de los ejemplos son relativamente simples, sin embargo hay cristales cuyas celdas unitarias son mucho más complejas de visualizar y, por lo tanto, de describir. Por ejemplo, en la *Figura 9.16* se muestra la celda unitaria del benceno, más compleja que las anteriores aunque no resulta la más complicada que se puede encontrar.

En el caso de sólidos formados por iones tanto la coordinación como la estructura están definidas fundamentalmente por la proporción de cationes y aniones, es decir la estequiometría del compuesto, y por la relación de tamaños (medidos por los radios) de los iones. Se define el *número de coordinación* de una partícula como el número de partículas que la rodean a la menor distancia posible.

A continuación veremos algunas estructuras de compuestos cristalinos que sirven de referencia para describir las estructuras de otras sustancias.

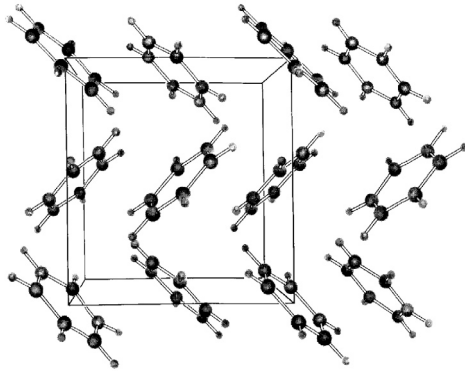


Figura 9.16: Celda unitaria del benceno sólido.

Los compuestos de fórmula general AX cristalizan, en su mayoría, en alguna de las estructuras típicas que se muestran en la *Figura 9.17*. Cada estructura recibe el nombre de un compuesto más o menos común que cristaliza en dicha estructura. Se observa que el número de coordinación disminuye desde un máximo de 8 en la red del cloruro de cesio (CsCl) hasta un mínimo de 3 en la red del nitruro de boro (BN).

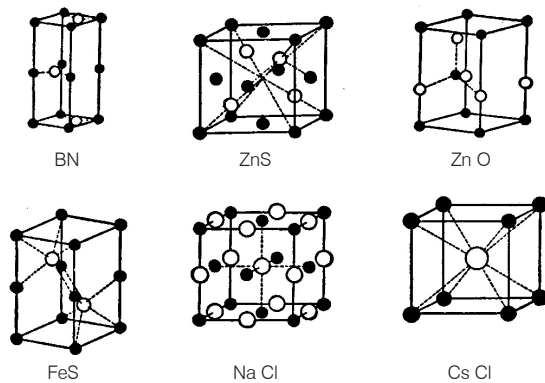


Figura 9.17: Celdas unitarias de compuestos tipo AX.

En la *Tabla 9.3* se muestran los números de coordinación para estas estructuras. La estructura del FeS además aparece en el arseniuro de níquel (NiAs) por lo que también recibe este nombre.

Red tipo	CsCl	NaCl	FeS	ZnO	ZnS	BN
No. coordinación	8	6	6	4	4	3

Tabla 9.3: Números de coordinación para las estructuras típicas de compuestos tipo AX.

En el caso de sólidos formados por iones es razonable pensar que si un ion positivo de tamaño relativamente pequeño está rodeado por iones negativos de mayor tamaño, el número de coordinación deberá ser pequeño y viceversa.

Empleando argumentos geométricos es posible encontrar la relación de radios entre los iones positivos y negativos para lograr un determinado número de coordinación. De esta forma se obtienen rangos de relaciones de radios en los cuales es posible un determinado número de coordinación. En la *Tabla 9.4* se muestran dichas relaciones y los correspondientes números de coordinación, donde r^+ es el radio del ion positivo y r^- el radio del ion negativo.

Debemos destacar que la mayoría de estas generalizaciones se deben al trabajo realizado por V. Goldsmidt entre 1924 y 1929 que sentó las bases de la cristalografía.

No. coordinación	8	6	4	3
r^+/r^-	>0.73	0.41-0.73	0.22-0.41	0.15-0.22

Tabla 9.4: Relación de radios y números de coordinación.

Para destacar la importancia de la relación de radios en la determinación de la estructura se muestran en la *Tabla 9.5* los valores correspondientes a los haluros de los metales alcalinos (elementos del Grupo I de la Tabla Periódica). En esta Tabla se observa que las relaciones de radio para los haluros, cloruro, bromuro y yoduro, de Rb están entre la que corresponde a la coordinación 8 (red de CsCl) y coordinación 6 (red de NaCl) por lo que podrían adoptar una u otra estructura. Esto está de acuerdo con el hecho que a presiones elevadas estos haluros cambian de la red de NaCl a la de CsCl.

Sal	Li	Na	K	Rb	Cs
Fluoruro	0.51	0.73	1.00	1.11	1.25
Cloruro	0.37	0.54	0.74	0.82	0.91
Bromuro	0.35	0.50	0.68	0.75	0.84
Yoduro	0.31	0.45	0.61	0.68	0.75
Red tipo NaCl				Red CsCl	

Tabla 9.5: Relación de radios (r^+/r^-) y estructura para los haluros de los metales alcalinos.

Compuestos de tipo AX formados por átomos bivalentes presentan preferentemente la estructura del NaCl. Las excepciones que pueden encontrarse demuestran que la relación de radios, si bien es la más importante, no es en todos los casos la que define por sí sola la estructura adoptada.

La red tipo arseniuro de níquel parece limitada a los compuestos que forman los elementos de transición como el cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, paladio y platino, con el azufre, selenio, arsénico, antimonio y bismuto. Si bien el número de coordinación es 6 como en la estructura del NaCl, la estructura preferida es la de NiAs que también presenta número de coordinación 6.

Cuando la relación de radios se hace menor que 0.4 la estructura preferida es la del ZnO. Las estructuras del tipo ZnO y ZnS se observan frecuentemente cuando los elementos que forman el compuesto se encuentran a la misma distancia, a la izquierda y a la derecha, del Grupo VI en la Tabla Periódica. Como ejemplo de esto se pueden mencionar los compuestos InSb, CaTe, AgI, GaAs, ZnSe, CuBr, etc.

En la *Figura 9.18* se muestran las estructuras típicas para compuestos de estequiometría AX_2 . Al calcular los números de coordinación en estas estructuras debe recordarse que el número de átomos X que rodean a uno de tipo A debe ser el doble que el de átomos alrededor de uno de tipo X para respetar la estequiometría del compuesto.

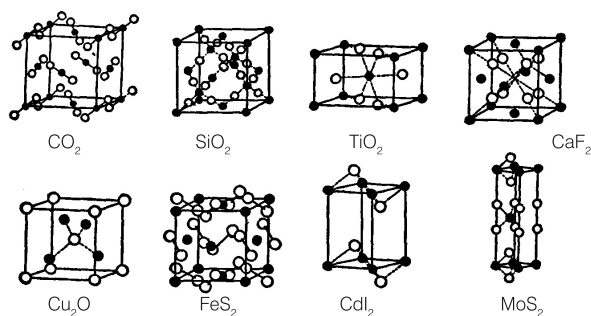


Figura 9.18: Estructuras típicas para compuestos AX_2 . Las estructuras SiO_2 , TiO_2 , CaF_2 y FeS_2 corresponden a la cristobalita, rutilo, fluorita y piritita.

Red típica	N° de coordinación		r ⁺ /r
	A	X	
CaF ₂	8	4	>0.73
TiO ₂ , CdI ₂ , MoS ₂ , FeS ₂	6	3	0.41-0.73
SiO ₂ , Cu ₂ O	4	2	0.22-0.41
CO ₂	2	1	--

Tabla 9.6: Números de coordinación y relación de radios para las estructuras típicas de los compuestos del tipo AX₂.

En la *Tabla 9.6* se muestran, para estas estructuras, los números de coordinación de cada átomo y las respectivas relaciones de radios. Se observa que cuando la relación de radios es menor que 0.67 se adopta la estructura de la fluorita en lugar de la del rutilo.

9.3.6. Isomorfismo

Cuando dos o más compuestos cristalizan en el mismo sistema, es decir presentan la misma estructura, se dice que son *isomorfas*. Como ejemplo podemos mencionar el caso del nitrato de sodio y carbonato de calcio. Para que dos compuestos sean isomorfos no necesariamente deben ser químicamente similares. Existen tres condiciones para que aparezca isomorfismo.

- Los dos compuestos deben tener el mismo tipo de fórmula.
- Las unidades estructurales (átomos, iones, moléculas) de cada compuesto no necesariamente tienen que tener el mismo tamaño, solamente se requiere que las relaciones en cada estructura sean las mismas o muy similares.
- Las unidades estructurales, en caso de ser iones, deben tener cargas semejantes.

En muchos casos, cuando el cristal se obtiene de una solución que contiene varias sustancias, es posible observar fenómenos de sobrecrecimiento (una sustancia cristaliza sobre los cristales de otra) y formación de una solución sólida (un compuesto se encuentra dentro de la red del otro). Estos fenómenos pueden ocurrir cuando las dimensiones de las celdas unitarias de ambos compuestos no difieran en más de un 10%.

Las condiciones enunciadas permiten explicar algunos casos de isomorfismo como por ejemplo el del sulfato de bario y el permanganato de potasio. Ambos compuestos tienen la misma fórmula tipo AXO₄, los radios de los iones positivos semejantes (Ba²⁺ = 0.135 nm y K⁺ = 0.133 nm) y las formas de los iones negativos son iguales, tetraédricas, y están determinadas por los átomos de oxígeno. Las dimensiones de las celdas unitarias son también semejantes y se indican en la *Tabla 9.7*.

Compuesto	a [nm]	b [nm]	c [nm]
BaSO ₄	0.890	0.544	0.717
KMnO ₄	0.910	0.569	0.740

Tabla 9.7: Parámetros de las celdas unitarias del BaSO₄ y KMnO₄.

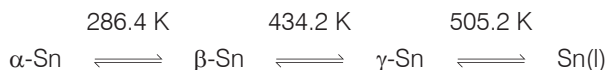
Este par de compuestos cumple con las condiciones que se enunciaron antes y por lo tanto explican el hecho que ambas sales sean isomorfas.

El clorato de sodio no es isomorfo con el nitrato ni el carbonato de sodio pues el ion clorato es piramidal mientras que el nitrato y el carbonato son especies planas. Esto introduce una nueva condición para el isomorfismo y es que las formas estereoquímicas de las unidades que forman el cristal deben ser iguales.

9.3.7. Polimorfismo

Cuando una sustancia (elemento o compuesto) puede cristalizar en distintos sistemas según las condiciones, se dice que presenta *polimorfismo*. En el caso de los elementos nativos (S, Cu, etc.) el fenómeno recibe el nombre de *alotropía*. Se describen dos comportamientos de los alótropos. Cuando los alótropos tienen un rango de estabilidad perfectamente definido y la transformación de una forma a la otra ocurre a una temperatura definida el fenómeno se denomina *enantiotropía*. Ambos alótropos solamente pueden coexistir a esta temperatura de transición a una presión determinada. El otro caso de alotropía, denominado *monotropía*, se presenta cuando cada uno de los alótropos es estable en determinadas condiciones y el otro es metaestable.

Como ejemplo de enantiotropía se puede mencionar el caso clásico del estaño. Este metal se presenta en tres formas (α , β y γ) cuyas temperaturas de transición se muestran en el esquema siguiente.



Las variedades alotrópicas presentan diferencias en sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, la forma α -Sn se conoce como "estaño gris" o "peste del estaño" y la forma β es el llamado "estaño blanco". La forma gris es la responsable de hacer quebradizas e inútiles a las piezas de Sn de allí su denominación. Cada forma es estable en un determinado rango de temperatura y las transformaciones de una forma a la otra ocurren a las temperaturas indicadas en el esquema.

Como ejemplo de monotropía podemos mencionar el caso del carbono. El carbono puro se presenta en varias formas, dos de las cuales son cristalinas (grafito y diamante) y un conjunto no muy bien caracterizado de materiales que reciben el nombre de carbo-

nes amorfos. También se incluyen dentro de los alótropos del carbono a los fullerenos y los nanotubos que constituyen las nuevas variedades alotrópicas del carbono. Todos los alótropos tienen propiedades físicas y químicas bien diferenciadas. En la Figuras 9.19, 9.20 y 9.21 se muestran esquemas de las estructuras del grafito, diamante y de algunos fullerenos.

Un ejemplo de polimorfismo es el dióxido de silicio (SiO_2) que presenta tres estructuras principales: hexagonal, ortorrómbica y cúbica, con temperaturas de transición características que se indican en el esquema siguiente:

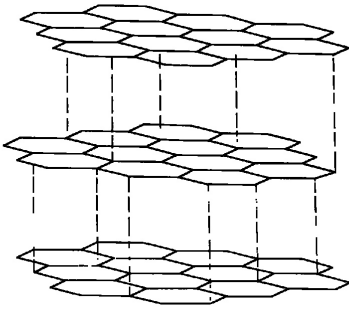
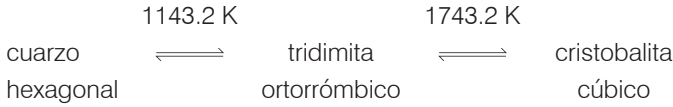


Figura 9.19: Estructura del grafito. La distancia entre los planos es 0.335 nm y la longitud del enlace C-C es 0.1415 nm.

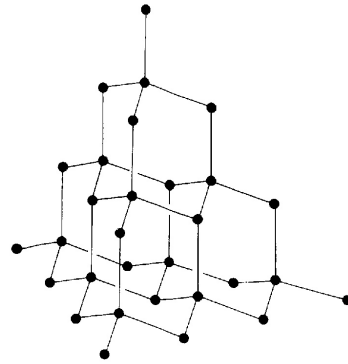


Figura 9.20: Estructura del diamante. La longitud de enlace C-C es 0.154 nm.

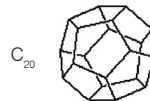
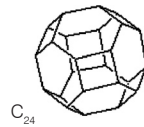
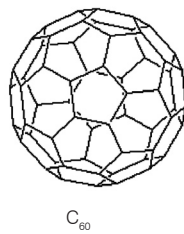


Figura 9.21: Estructuras de algunos fullerenos obtenidos hasta el momento. El C_{60} es el que recibe el nombre genérico de fullereno y es el más estable.

9.4. Defectos en los cristales

Las estructuras descritas hasta aquí son desde el punto de vista geométrico objetos perfectos, en la mayoría de los casos, una idealización. Los cristales que se pueden obtener en el laboratorio presentan imperfecciones denominadas defectos cristalinos. Estos defectos, siempre presentes en los sólidos reales les confieren propiedades particulares que, en algunos casos, resultan útiles en determinadas aplicaciones. Los defectos pueden producirse durante el crecimiento del cristal por distintos motivos.

Los defectos cristalinos pueden ser localizados denominados puntuales, o pueden afectar regiones mayores a veces constituyendo verdaderas fases.

9.4.1. Defectos puntuales

Los defectos más simples son aquellos que ocurren en puntos de la red y se denominan *defectos puntuales*.

Los defectos puntuales que involucran un solo átomo o una posición en la red son de dos tipos. El primero es el denominado átomo *intersticial*, es decir un átomo que ocupa una posición en la red cristalina usualmente no ocupada. En la *Figura 9.22 (a)* se muestra un ejemplo de defecto intersticial. Las redes más abiertas muestran una mayor tendencia hacia este tipo de defectos debido a que en los espacios vacíos grandes de la red se pueden acomodar átomos de diversos tamaños. El segundo tipo de defecto puntual es producido por la falta de un átomo o molécula de la red, es decir, una posición reticular usualmente ocupada se encuentra vacía. En la *Figura 9.22 (b)* se muestra un ejemplo de este defecto denominado *vacancia*. En un cristal formado por átomos o moléculas neutras la ausencia de una de ellas no produce mayores alteraciones en la estructura total, sin embargo, si el sólido está formado por iones, la ausencia de un ion produce un desequilibrio de la carga que debe ser compensada para mantener la electroneutralidad del cristal. Si existen vacancias de iones positivos y negativos en iguales proporciones, el problema se resuelve por sí solo, de lo contrario el cristal deberá incorporar uno u otro tipo de iones para lograr la neutralidad eléctrica.

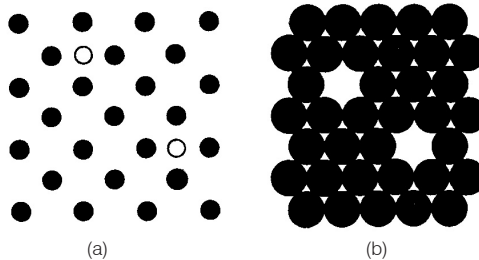


Figura 9.22: (a) Defecto intersticial. (b) Defecto por vacancia.

La combinación de una vacancia y un átomo intersticial se denomina *defecto Frenkel* y a la combinación de una vacancia aniónica con otra catiónica se la denomina *defecto Schottky*. El requerimiento de electroneutralidad puede satisfacerse si en el cristal se incorpora una impureza con una valencia diferente a la de los iones propios de la red. Frecuentemente el defecto puntual de un cristal puede resultar eléctricamente neutro o cargado (cuya carga es compensada mediante la captura de un electrón adicional en el defecto o por transferencia de uno de los electrones localizados en el defecto a otra parte del cristal). Para explicar esta cuestión considere el caso en que se produce una vacante aniónica en un cristal de un haluro alcalino, por ejemplo el cloruro de sodio (NaCl). La pérdida de un ion cloruro de su posición en la red produce un desbalance eléctrico pues deja un ion sodio (Na^+) sin compensar, que se localiza en las proximidades de la vacancia. El desequilibrio eléctrico se puede compensar si un electrón libre es atrapado en la vacancia. En estas condiciones la vacancia se transforma en un centro que cambia las propiedades ópticas del cristal pues permite la absorción de radiación electromagnética en la zona del visible. De esta forma el cristal adquiere color y al punto donde se localiza el defecto se lo denomina *centro F*, (Farbenzentrum, centro de color en alemán).

Otro tipo de defecto puntual se presenta cuando una impureza se incorpora al cristal. Esta incorporación puede producirse, en los intersticios de la red o bien puede reemplazar a una molécula, átomo o ion que forma la red. A este defecto corresponde a lo que se denomina *impureza de sustitución*. La sustitución de una partícula del retículo cristalino por otra de impureza está determinada por el tamaño relativo de la impureza con la partícula del retículo. Cuanto más parecidos sean los tamaños más fácilmente se producirá la sustitución, sin un apreciable cambio de la estructura.

Los átomos o moléculas de la impureza también se pueden ionizar con lo cual se altera el balance eléctrico del cristal. Por ejemplo las impurezas de los Grupos III y V se pueden incorporar a un cristal del Grupo IV. La *Figura 9.23* muestra como ejemplo la incorporación de un átomo de Al y uno de P en la red del Si. Ambas impurezas son del tipo sustitucional sin embargo, el átomo de Al posee solamente tres electrones en su capa más externa (electrones de valencia) con lo que se produce un déficit de electrones, en la región donde se produce la sustitución. En la misma *Figura 9.23* se muestra la incorporación de una impureza del Grupo V, átomo de fósforo, que produce un exceso de electrones dado que el P posee cinco electrones de valencia.

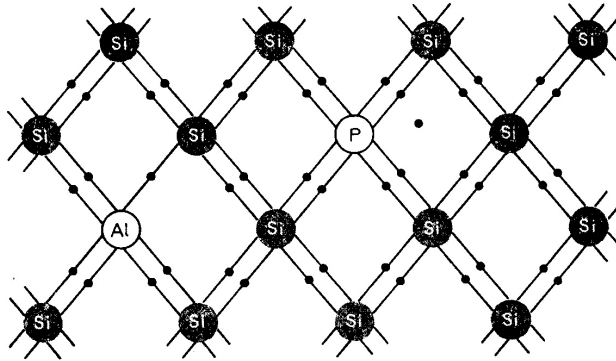


Figura 9.23: Impurezas de sustitución.

En general este tipo de defectos produce centros eléctricamente neutros dado que los electrones en exceso permanecen localizados en el átomo extraño, sin embargo, estos centros también se pueden ionizar, y de hecho lo hacen con facilidad. La impureza de Al puede capturar un electrón libre del cristal dejando una carga positiva en alguna parte del cristal y quedando el mismo centro con una carga negativa. En general se describe a este efecto como la formación de “huecos” en la estructura electrónica del cristal. Los huecos se neutralizan por captura de un electrón libre del cristal de manera que la carga positiva queda en otro punto de la red. El efecto de captura electrónica y neutralización de un hueco es semejante a la migración del hueco por el cristal dado que desaparece en un punto pero se forma otro en otra parte. De la misma manera, la impureza de P puede perder el electrón en exceso que tiene y se crea un centro de carga positiva y un hueco negativo que se mueve por el cristal.

A las impurezas del tipo del P en este ejemplo se las denomina *impurezas dadoras* y a las del tipo del Al se las denomina *impurezas aceptoras*. Dado que la energía de ionización es muy baja, este fenómeno es prácticamente completo a temperatura ambiente. De esta forma, la incorporación de impurezas de los Grupos III o V a un sólido como el silicio proporciona un método directo para conseguir un exceso en la concentración de huecos o de electrones con lo que se alteran las propiedades conductoras de la electricidad del material original.

9.4.2. Defectos en líneas y planos

Los defectos puntuales no son las únicas imperfecciones que aparecen en un cristal real. Los cristales pueden desviarse de la perfección a lo largo de líneas y sobre planos. A los defectos de líneas se los denomina dislocaciones y se pueden dividir en dos tipos. El primero es la dislocación de arista en la que se inserta medio plano adicional en la red del cristal tal como se muestra en la *Figura 9.24*.

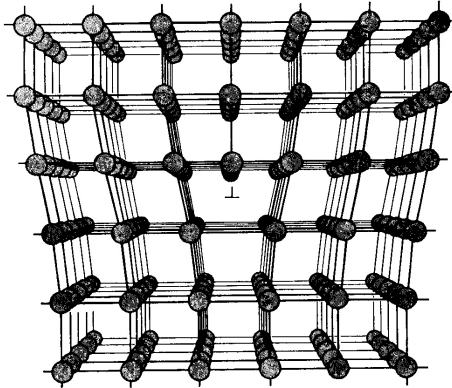


Figura 9.24: Defecto de línea: dislocación.

Los planos superiores e inferiores del cristal que se muestra en la figura no coinciden de manera que la dislocación se extiende a lo largo de una línea perpendicular al plano del papel. Es evidente que el cristal se ensancha en las proximidades de la dislocación para que haya lugar para los átomos incorporados. La estructura del cristal es lentamente recompuesta y la deformación desaparece a distancias del orden de varias veces el valor de los parámetros de la red. Si un cristal es sometido a una fuerza, en una dirección específica, se produce un desplazamiento de las líneas de dislocación que se denomina *deslizamiento*. Este movimiento repetido muchas veces es la causa de la *plasticidad* de los cristales.

Otra clase de dislocación es la denominada *dislocación en hélice o espiral* cuyo esquema se muestra en la *Figura 9.25*. Este tipo de dislocación se genera por el desplazamiento de los átomos de una parte del cristal en relación con el resto. El resultado es la formación de una rampa en espiral cuyo eje es la línea de dislocación. A diferencia de la dislocación de arista, la dislocación en espiral produce una deformación que se compensa en las proximidades del defecto. La dirección de desplazamiento de la dislocación en hélice es paralela a la línea de dislocación.

Muchos de los defectos estructurales de los sólidos comprenden planos de átomos. La manifestación más evidente de este tipo de defectos es la aparición de *empaquetamiento* o *dominios granulares* en los materiales policristalinos. Un sólido policristalino consiste en un gran número de pequeños granos o cristales trabados y orientados al azar. Los ángulos entre las orientaciones de los granos vecinos son a menudo grandes y la estructura de las interfaces de los granos es muy compleja. En la *Figura 9.26* se muestra un ejemplo de este tipo de defecto.

Finalmente, existe otro tipo de defecto de planos que se origina en una falla en el apilamiento de planos. En estos casos la estructura periódica del cristal se ve alterada por la falta o repetición de un plano. Las alteraciones de la estructura se limitan al plano en cuestión.

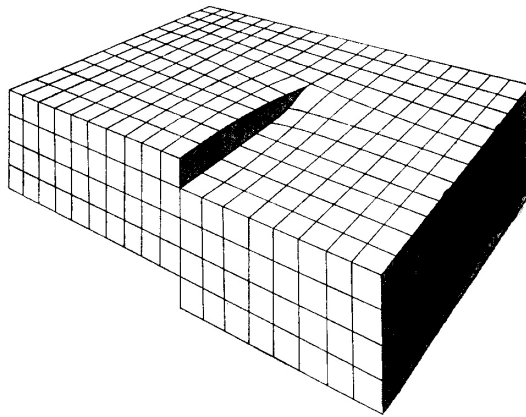


Figura 9.25: Defecto de dislocación en hélice o espiral.

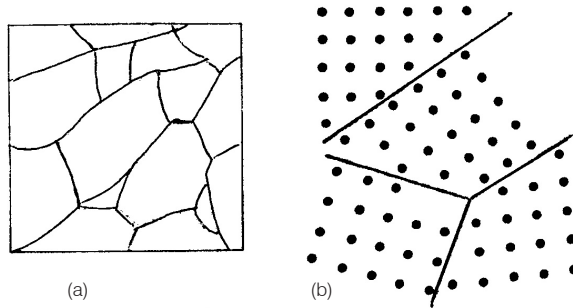


Figura 9.26: Esquema de cristal policristalino. (a) Vista de los granos que constituyen el cristal. (b) Esquema de la estructura.

9.5. Empaquetamientos compactos

Las estructuras que adoptan los sólidos cristalinos son aquellas que permiten que las partículas que forman el sólido (moléculas, átomos o iones) se encuentren lo más próximas posible de manera de maximizar las fuerzas de atracción entre ellas. En muchos casos estas partículas pueden considerarse como esféricas o muy aproximadamente esféricas tal como en el caso de los metales y de algunas moléculas como por ejemplo, la de metano (CH_4).

Cuando las partículas de la red son todas iguales y aproximadamente esféricas, la estructura está determinada por el *empaquetamiento* más eficiente el cual es aquél que deja el menor espacio libre posible.

En principio dos son los empaquetamientos que cumplen con la condición de eficiencia requerida y por eso se los denomina compactos: *cúbico* y *hexagonal*. En el empaquetamiento cúbico el 68% del volumen está ocupado mientras que en el hexagonal el volumen ocupado llega al 74%. En ambos casos, la primera capa de esferas se construye de la misma forma y las diferencias surgen cuando se agregan capas adicionales sobre la primera. En la *Figura 9.27* se muestra un esquema del ordenamiento de las esferas en las capas correspondientes a un empaquetamiento hexagonal.

Este ordenamiento corresponde a la estructura que habíamos mostrado para el sistema hexagonal de la *Figura 9.28* donde se han indicado las posiciones en la celda unitaria y los valores de los parámetros de la celda.

Se ve que en el empaquetamiento hexagonal, en la segunda capa las esferas se ubican en las depresiones formadas por las esferas de la primera. La tercera capa repite el ordenamiento de la primera. De esta forma la secuencia de planos se simboliza como ABABAB....

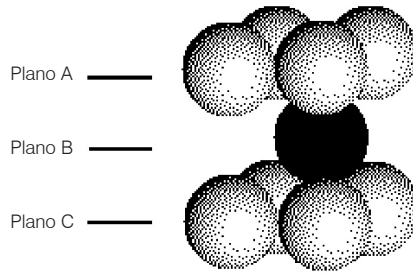


Figura 9.27: Estructura de las capas en un empaquetamiento hexagonal. La secuencia es ABAB...

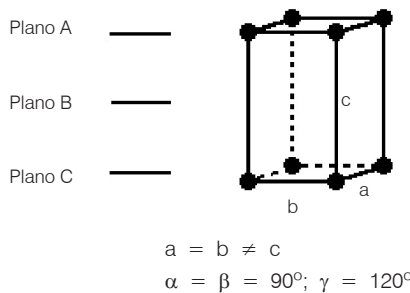


Figura 9.28: Celda unitaria del sistema hexagonal.

Si al construir la tercera capa, las esferas se ubican en posiciones ligeramente distintas a las de la primera capa, el empaquetamiento ya no es tan eficiente y se denomina empaquetamiento cúbico compacto. En este caso la secuencia de los planos es ABCABC...

En la *Figura 9.29* se muestra una agrupación de esferas en el empaquetamiento cúbico compacto y en la *Figura 9.30* se han desplazado los planos para permitir visualizar mejor cada uno de ellos.

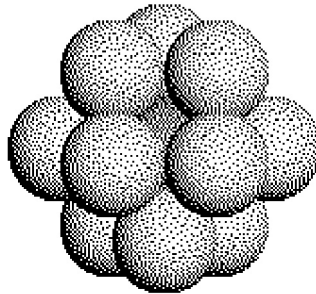


Figura 9.29: Empaquetamiento cúbico compacto.

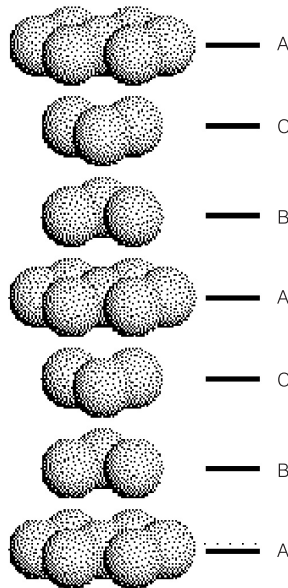


Figura 9.30: Esquema de los planos en el empaquetamiento cúbico compacto. Los planos han sido desplazados para facilitar su visualización.

El análisis de las estructuras resultantes en cada uno de estos empaquetamientos muestra que el número de coordinación, número de esferas que rodean a una dada, es 12 para ambos, hay 6 en el mismo plano y 3 por encima y 3 por debajo.

9.6. Huecos octaédricos y tetraédricos

En algunos casos en los que las esferas no son del mismo tamaño se observa que las de mayor tamaño definen el empaquetamiento y las menores se ubican en los espacios libres. A estos espacios se los denomina *intersticios* o *huecos*. Hay de dos tipos: *octaédricos* y *tetraédricos*. En los óxidos, por ejemplo, se ve que los átomos de oxígeno más voluminosos definen la red y los átomos metálicos ocupan los huecos de la red. En la *Figura 9.31* se muestran esquemas de estos huecos y las relaciones de radios y ángulos que definen su tamaño.

Como se observa en la *Figura 9.31*, los huecos tienen un tamaño que depende del radio de los iones que forman el empaquetamiento. En estos huecos será posible ubicar otros iones, en general los cationes dependiendo de su tamaño.

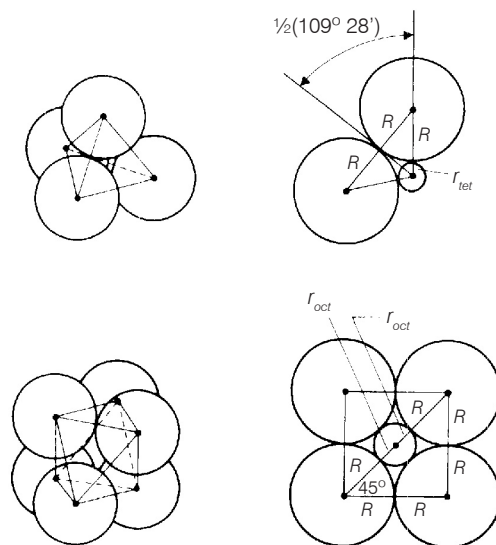


Figura 9.31: Esquema de los huecos octaédricos y tetraédricos.

9.7. Sólidos moleculares

Para finalizar debemos considerar un tipo de sólido particular y es aquel que está compuesto por moléculas. Estos sólidos tienen particularidades en cuanto a sus propiedades debido a que las fuerzas que mantienen la cohesión del sólido son fuerzas

de interacción intermoleculares. Estas fuerzas, *ver Capítulo 4*, son más débiles y, por lo tanto, estos sólidos son blandos. La mayoría de las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente forman sólidos moleculares a bajas temperaturas. Las características de los sólidos moleculares también dependen de la eficiencia con que pueden formar un empaquetamiento compacto en tres dimensiones. Por ejemplo, el benceno (*Figura 9.16*), presenta un punto de fusión mayor que los compuestos de sustitución tales como clorobenceno y tolueno, debido a que las moléculas sustituidas forman un empaquetamiento menos eficiente que el del benceno.

Preguntas y Problemas

9.1. Problemas resueltos

P-1. El polonio existe en una red cristalina cúbica simple. Calcule el número de átomos de polonio por celda unidad.

La unidad cristalina o celda unitaria cúbica simple se caracteriza por tener un átomo en cada vértice del cubo. Una esfera cuyo centro esté situado en el vértice del cubo tiene solamente $1/8$ de su volumen en el interior del cubo; los $7/8$ restantes pertenecen a los 7 cubos restantes que comparten el mismo vértice. Como en el cubo hay 8 vértices, las 8 esferas contribuyen cada una con $1/8$ de su volumen por lo tanto habrá $8 \times 1/8 = 1$ esfera por cubo. En conclusión, la celda unitaria del polonio contiene un átomo.

P-2. A 20°C el hierro cristaliza en la forma conocida como Fe- α que tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo. La arista de la celda unidad mide 2.86 \AA . a) ¿Cuántos átomos hay por celda unidad? b) ¿Cuál es el volumen de la celda unitaria? c) ¿Cuál es la densidad del Fe- α expresada en g/cm^3 ?

a) La celda unitaria de cúbica centrada en el cuerpo se diferencia de la cúbica simple en que hay un átomo en el centro del cubo. Por lo tanto, los 8 átomos localizados en los vértices del cubo contribuyen con $1/8$ y el que se encuentra en el centro no es compartido con ninguna otra celda unitaria. El número de átomos en la celda unidad es por lo tanto: $8 \times 1/8 + 1 = 2$ átomos.

b) El volumen de la celda unitaria es el volumen del cubo correspondiente, por lo tanto: $V = a^3$, donde a es la arista del cubo. Reemplazando el valor dado en el enunciado resulta $V = 23.4 \text{ \AA}^3 = 2.34 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$.

c) Como la densidad es la relación de masa a volumen y puesto que el volumen de la celda unitaria representa el volumen ocupado por dos átomos (contenidos en la celda) se debe, en primer término determinar la masa de dos átomos de Fe.

$$m = 2 \frac{PA}{N_o}$$

Donde m es la masa de los átomos, PA es el peso atómico del Fe y N_o es el número de Avogadro. Reemplazando los valores numéricos correspondientes resulta $m = 1.86 \cdot 10^{-22} \text{ g}$.

Utilizando la definición de densidad:

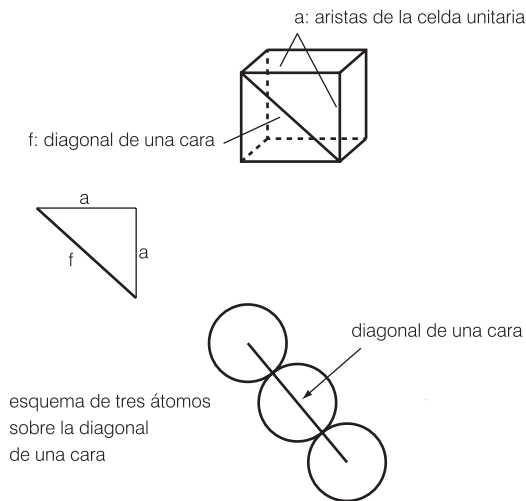
$$\delta = \frac{m}{V}$$

y reemplazando los valores numéricos correspondientes se obtiene que la $\delta = 7.95 \text{ g/cm}^3$.

P-3. El cobre cristaliza en una red cúbica centrada en las caras cuya arista es de 3.63 \AA . Calcular: a) el número de átomos en la celda unitaria. b) el radio atómico del cobre.

a) En la estructura cúbica centrada en las caras hay 1 átomo en cada vértice del cubo y un átomo en el centro de cada una de las 6 caras del cubo. Por tanto, el número total de átomos por celda unidad es: $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ átomos.

b) Para poder determinar el radio atómico del cobre es necesario dibujar una cara de la celda unitaria.



En la figura se muestra la diagonal a lo largo de una cara que es el lugar en el que las esferas están en contacto. Aplicando el teorema de Pitágoras se puede encontrar el resultado buscado que es la relación entre la arista de la celda unitaria, a , y el radio del átomo, R . Según la figura se cumple que la diagonal de una cara está dada por:

$$f^2 = a^2 + a^2 = 2 a^2$$

es decir:

$$f = \sqrt{2} a$$

En la figura también se muestra la diagonal de una cara junto con los átomos que se encuentran sobre ella de modo que es directo que:

$$f = 4 R$$

Por lo tanto:

$$R = (\sqrt{2}/4) a$$

Reemplazando los valores numéricos correspondientes se obtiene para el átomo de cobre un radio $R = 1.28 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.28 \text{ \AA}$.

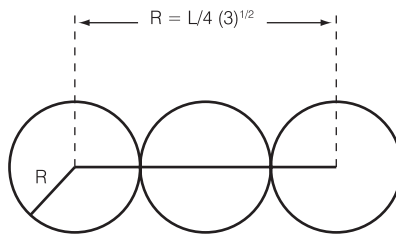
P-4. El sodio cristaliza en la estructura cúbica centrada en el cuerpo con una densidad de 0.971 g/cm^3 . Calcular el tamaño de la celda unitaria y el radio del átomo de sodio.

En primer lugar se calcula la masa de dos átomos de sodio (la celda unitaria contiene dos átomos) utilizando la relación del P-2, con lo que se obtiene una masa de $7.64 \cdot 10^{-23} \text{ g}$. Ahora se puede calcular el volumen de la celda unitaria mediante la relación que define la densidad de donde se obtiene $V = 7.87 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 78.7 \text{ \AA}^3$.

La longitud de la arista de la celda unitaria es:

$$L = \sqrt[3]{V}$$

De donde resulta $L = 4.29 \text{ \AA}$. En el sistema cúbico centrado en el cuerpo hay tres átomos en contacto a lo largo de la diagonal del cubo como se muestra en la figura:



La relación entre el radio del átomo, R , y la longitud de la arista, L , de la celda unidad resulta:

$$R = \frac{L}{4} \sqrt{3} = 1.86 \text{ \AA}$$

9.2. Problemas propuestos

P-5. La plata cristaliza en una red cúbica centrada en las caras cuya arista mide 0.4098 nm. Determine la densidad de este metal.

Respuesta: 10.6 g/cm³.

P-6. El aluminio cristaliza en una red cúbica centrada en las caras. La densidad del aluminio es 2.702 g/cm³. Determine la longitud de la arista de la celda unitaria.

Respuesta: 4.05 10⁻⁸ cm.

P-7. El calcio cristaliza en la red cúbica centrada en las caras. La arista de la celda unitaria mide 0.557 nm. a) ¿Cuántos átomos hay en la celda unitaria? b) ¿Cuál es el radio del átomo de calcio? c) Determine la densidad del calcio.

Respuesta: a) 4; b) 0.197 nm; c) 1.54 g/cm³.

P-8. Para el potasio, la arista de la celda unidad cúbica mide 520 pm. La densidad es 0.94 g/cm³

a) ¿Cuántos átomos hay dentro de la celda unidad?

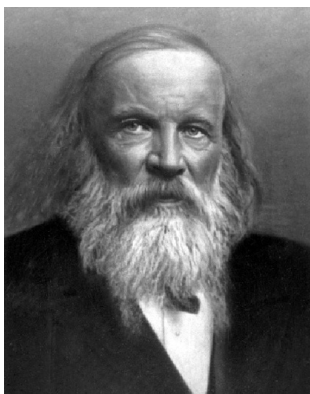
b) ¿Cuántos vecinos más próximos tiene el átomo de potasio?

c) ¿Cuál es la longitud de esa menor distancia?

Respuesta: a) 2 átomos; b) 8 átomos; c) 450 pm.

Los protagonistas

Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834 - 1907)



Mendeleev nació en Tobolsk, Siberia, donde su padre enseñaba literatura rusa y su madre poseía un taller de soplado de vidrio. Sus contactos con exiliados políticos le generaron un amor por las ideas liberales que duraría toda su vida; su libertad para moverse en el taller de su madre estimuló su interés en el negocio y la química industrial. Después de la muerte de su padre, su madre que también pronto moriría, lo llevó a san Petersburgo para que estudiara en el Instituto Pedagógico y luego continuara estudios en la Universidad de san Petersburgo. Fue en esta universidad donde Mendeleev obtuvo su doctorado en química luego de lo cual realizó un viaje por Europa y fue, a su paso por Heidelberg, cuando conoció a Bunsen.

A su regreso en san Petersburgo, luego de asistir al Congreso de Karlsruhe, enseñó en el Instituto Tecnológico de san Petersburgo, completó su tesis doctoral e inició una granja experimental, dio clases para la Sociedad de Economía Libre sobre temas de agricultura. En 1867 fue designado para ocupar la cátedra de química en la Universidad de san Petersburgo y al mismo tiempo comenzó a escribir su libro de texto (*Osnovy Khimii* que significa Principios de la Química y su primera edición fue publicada en 1871). Fue tam-

bién en esa época durante la cual desarrolló su ley periódica la que publicó, por primera vez, en 1869. Tuvo éxito donde todos habían fracasado y logró ordenar en forma sistemática a todos los elementos conocidos en el momento en la forma de una tabla.

En poco tiempo, las ideas democráticas de Mendeleev le crearon problemas con las autoridades políticas y académicas de su universidad; sin embargo, su gran prestigio y sus valiosos consejos lo protegieron hasta cierto punto. En 1890 renunció a su cátedra en la Universidad de san Petersburgo cuando las autoridades se negaron a enviar una protesta de los estudiantes al Ministerio de Educación. Rápidamente consiguió empleo en el Consejo Central de Pesas y Medidas donde fue nombrado Director. Desde este puesto contribuyó a la modernización de Rusia a través de sus reportes y recomendaciones sobre pesos y medidas, tarifas protectoras, construcción de buques, rutas de navegación en las regiones árticas, la manufactura de pólvora sin humo y el desarrollo de la industria pesada del país.

En su funeral, sus estudiantes llevaron una tabla periódica como símbolo de reconocimiento a la que fue su mayor contribución a la ciencia.

Capítulo 10

Termodinámica y termoquímica

La energía constituye un aspecto muy importante en nuestra vida diaria. Desde los alimentos que consumimos, la vestimenta que utilizamos, los aparatos que hacen nuestra vida más sencilla y hasta nuestra salud dependen en última instancia de la energía que se utiliza para su producción y/o funcionamiento. La disponibilidad de energía relativamente barata es la base de nuestra sociedad tecnológica. Debe entenderse que resulta fundamental la adquisición del conocimiento sobre la conversión y almacenamiento de la energía con bases científicas.

La definición termodinámica de *energía* es la capacidad del sistema para realizar trabajo. Hay dos formas básicas de energía: *cinética* y *potencial*. La energía cinética es debida al movimiento de un objeto mientras que la energía potencial dependerá del tipo de sistema y en general depende de la configuración que adoptan todas las partículas que componen el sistema.

Todos los procesos físicos y químicos van acompañados de una transferencia o transformación de energía. Dado que la energía no puede ser creada ni destruida es fundamental conocer cómo se transfiere de un sistema a otro y cómo se transforma.

La termodinámica es la rama de la ciencia que estudia la energía y las formas que puede adoptar, la eficiencia de su conversión y transformación en trabajo útil.

La termodinámica clásica estudia sistemas macroscópicos, es decir analiza la energía y el trabajo y las relaciona con las variables macroscópicas del sistema tales como: composición, presión, temperatura y volumen. No tiene en cuenta las fuerzas e interacciones de las partículas que componen el sistema ni su estructura.

La termodinámica química se ocupa de analizar la transferencia de energía que acompaña a las reacciones químicas. Se la emplea, entre otras cosas, para:

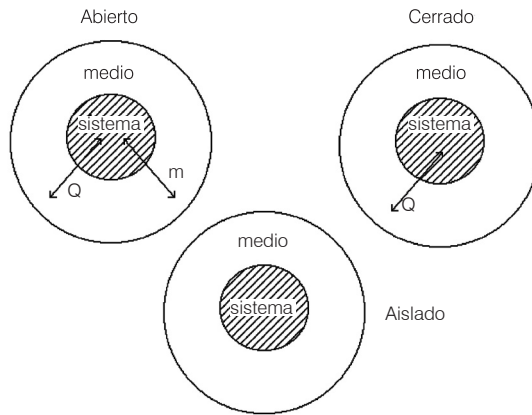
- Calcular la cantidad de energía liberada en una reacción.
- Predecir la factibilidad de una reacción química.

- Predecir el grado en que ocurre una reacción hasta alcanzar las condiciones de equilibrio.

Antes de entrar de lleno en la descripción de los aspectos fundamentales de la termodinámica se debe aclarar el significado de algunos términos que serán utilizados más adelante.

10.1. Algunas definiciones

Definimos a un *sistema* (ver *Capítulo 1*) como la parte del Universo que nos interesa o que estamos estudiando. Al entorno que rodea al sistema se lo denomina medio exterior. Existen varios tipos de sistemas según sea su vinculación con el medio. De esta forma hay *sistemas abiertos*, intercambian energía y materia con el medio; *sistemas cerrados*, solamente intercambian energía con el medio; y *sistemas aislados* que no tienen vinculación con el exterior y por lo tanto no intercambian ni energía ni materia. El esquema siguiente muestra estas definiciones.



Esquema de los distintos tipos de sistemas

De todos estos tipos los sistemas abiertos y los cerrados tienen existencia real, es decir, es posible realizar experimentos con ellos. Un sistema aislado es un sistema ideal y no puede obtenerse en la realidad fundamentalmente porque no es posible evitar que el sistema intercambie energía con el exterior.

En termodinámica las cantidades macroscópicas que describen el estado de un sistema se las denomina *variables termodinámicas*. Las variables termodinámicas están vinculadas entre ellas a través de relaciones matemáticas que reciben el nombre de *ecuaciones de estado*, de las que ya hemos hablado en capítulos previos. La presión, temperatura y volumen son algunos ejemplos de variables termodinámicas.

Cualquier transformación se produce acompañada de un cambio en una o más variables termodinámicas. Cuando el cambio de una variable termodinámica, producido durante una transformación, no depende del camino seguido para realizar la transformación sino de los estados inicial y final se dice que esta variable es una *función de estado*. En consecuencia, se puede escribir, para cualquier función de estado X, el cambio que acompaña a una transformación como:

$$\Delta X = X_2 - X_1 \quad (1)$$

En la *Figura 10.1* se esquematiza una transformación desde un estado 1 a uno 2.

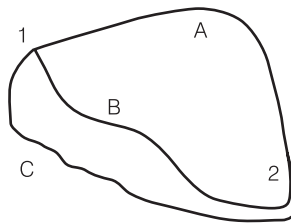


Figura 10.1: Algunos caminos posibles(A, B, C) para la transformación del sistema desde el estado inicial 1 al estado final 2 que es independiente del camino seguido.

En este caso la variación de temperatura del sistema se puede escribir según la ecuación 1 como:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (2)$$

Dado que no importa cómo llegó el sistema desde el estado inicial al final, el cambio de temperatura será siempre la diferencia entre el valor en el estado final y el estado inicial. Por esto se dice que la temperatura es una función de estado. Lo mismo ocurre para la presión y el volumen.

Cualquier sistema está compuesto por átomos, moléculas, iones, o cualquier combinación de ellos. La suma de la energía cinética y potencial de todas las partículas que componen el sistema se denomina *energía interna* (U).

La *temperatura* de un sistema representa el promedio de energía cinética de todas las partículas que componen el sistema. Para cualquier sistema que no esté aislado del universo, la diferencia de temperatura entre el sistema y el medio indica la dirección y magnitud del flujo de energía intercambiado con el exterior.

La energía interna de un sistema es una función de estado. Sin embargo, el valor absoluto de U para un sistema no puede ser medido experimentalmente. En cambio es posible determinar el cambio de energía interna cuando el sistema sufre una transformación, es decir:

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} \quad (3)$$

Donde U_{final} y U_{inicial} son los valores de la energía interna en los estados final e inicial respectivamente.

Si $\Delta U < 0$ significa que el sistema pierde energía o lo que es lo mismo, el sistema entrega energía al medio que lo rodea. Existen dos maneras de transferir energía desde o hacia el sistema: como calor o como trabajo.

A la transferencia de energía debida a la diferencia de temperatura entre el sistema y el medio se la denomina *calor* (q). Experimentalmente se encuentra que la cantidad de calor intercambiada es proporcional a la masa del sistema y a la diferencia de temperatura entre el sistema y el entorno. Entonces se puede escribir que:

$$q \propto m \Delta T \quad [\text{J}] \quad (4)$$

La constante de proporcionalidad en la expresión anterior es el denominado *calor específico* (c) que es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de sustancia en un grado y cuyas unidades son $\text{J/g}^\circ\text{C}$. Reemplazando en la ecuación 4 resulta:

$$q = m c \Delta T \quad [\text{J}] \quad (5)$$

Si se expresa el calor específico en función del número de moles del sistema se lo denomina *capacidad calorífica molar* o calor molar y sus unidades son $\text{J/mol}^\circ\text{C}$.

La otra forma de transferir energía desde o hacia el sistema es el *trabajo* (w). Existen muchas formas de realizar trabajo y cada una recibe un nombre que indica su origen. Así, por ejemplo, trabajo de expansión es el trabajo originado en un cambio en el volumen del sistema; trabajo eléctrico, es el trabajo realizado por fuerzas de origen eléctrico, etc. En Química, el tipo de trabajo más común es el de expansión. Cuando en una reacción química se libera o consume un gas, el volumen del sistema cambia y para producir dicho cambio se requiere de una cierta cantidad de energía que está representada por el trabajo de expansión. Si se analizan las dimensiones del producto de la presión (fuerza por unidad de área) por el volumen se encuentra que este producto tiene dimensiones de energía.

$$[\text{PV}] = \left[\frac{\text{f}}{\text{l}^2} \times \text{l}^3 \right] = [\text{f} \times \text{l}] = [\text{w}] \quad (6)$$

Por lo tanto se puede escribir para el trabajo de expansión que produce un cambio de volumen (ΔV), realizado por el sistema es:

$$w = - p \Delta V \quad (7)$$

Donde p es la presión externa y ΔV es el cambio de volumen. El signo negativo se agrega por convención de manera que, si el trabajo es realizado por el sistema lleva signo negativo, y si es realizado por el exterior sobre el sistema el signo es positivo.

Cuando el trabajo es realizado por el sistema, éste pierde energía; y en el caso opuesto es el sistema el que gana energía.

10.2. Primer principio de la termodinámica

La termodinámica se basa en tres principios o leyes fundamentales a partir de las cuales se obtienen todas las ecuaciones. A los fines prácticos de este libro solamente enunciaremos los dos primeros. El primer principio es la ley de conservación de la energía que se expresa mediante la ecuación 8:

$$\Delta U = q + w \quad (8)$$

La ecuación 8 muestra que cuando un sistema sufre un cambio de energía interna (ΔU) ésta es igual a la suma de todas las formas de energía que el sistema puede intercambiar (calor y trabajo). Reemplazando en la ecuación 8 el trabajo por la expresión 7 se obtiene:

$$\Delta U = q - p \Delta V \quad (9)$$

Si el proceso se realiza a volumen constante la expresión 9 se reduce a:

$$\Delta U_v = q_v \quad (10)$$

y si el proceso se realiza a presión constante se indica de la siguiente manera:

$$\Delta U_p = q_p - p \Delta V \quad (11)$$

Para resaltar que las cantidades de calor involucradas en los dos tipos de procesos no son iguales, se adopta la convención de designar al calor a volumen constante como q_v y al calor a presión constante como q_p .

Debe notarse que la mayoría de los procesos realizados en los laboratorios de Química ocurren en recipientes abiertos (vasos de precipitado, tubos de ensayo, etc.) por lo que transcurren a presión constante. Para ello se define una función de estado, que recibe el nombre de *entalpía* (H), y cuya expresión matemática es la siguiente:

$$H = U + p V \quad (12)$$

Dado que la entalpía es una función de estado, cuando el sistema sufre una transformación, la variación de entalpía será igual a la entalpía del estado final menos la del inicial. De la ecuación 12 puede deducirse la expresión para el cambio de entalpía que acompaña a un proceso:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (13)$$

Si el proceso ocurre a presión constante, la ecuación 13 se indica:

$$\Delta H = \Delta U_p + p \Delta V \quad p = \text{cte.} \quad (14)$$

Utilizando las ecuaciones 11 y 14 se obtiene:

$$\Delta H = \Delta U_p + p \Delta V = q_p - p dV + p dV \quad (15)$$

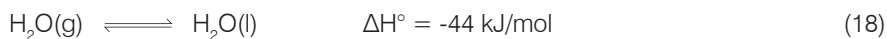
O lo que es lo mismo:

$$\Delta H = q_p \quad (16)$$

La ecuación 16 muestra que la variación de entalpía que acompaña a un proceso realizado a presión constante es igual al calor puesto en juego en dicha transformación. Entonces la entalpía es una medida del calor puesto en juego. Dado que el cambio de entalpía depende de las condiciones (presión y temperatura) y el estado físico de las sustancias involucradas es conveniente definir un estado de referencia o estándar. Por lo tanto, la variación de entalpía estándar es el ΔH del proceso en condiciones estándar y por mol de sustancia (298 K y 1 atm de presión). Por las mismas razones es necesario indicar, en una reacción química, los estados de agregación de reactivos y productos. Para aclarar este punto tomemos como ejemplo la reacción de combustión del metano (CH_4):



Si el estado del agua en lugar de ser gaseoso es líquido, el ΔH de la reacción no será el indicado en la ecuación 17, dado que deberá agregarse el cambio de entalpía correspondiente a la condensación del vapor de agua:



El ΔH° de la reacción será entonces -890 kJ/mol.

Cuando la variación de entalpía se aplica a un proceso en particular es habitual asignarle un nombre que indique el proceso del que se trata. De esta forma se tienen entalpías de formación, combustión, neutralización, fusión, vaporización, sublimación, etc., para cada uno de los procesos asociados.

Con respecto a la *entalpía de formación* es conveniente hacer algunas aclaraciones. En primer lugar, se define a la entalpía de formación como el calor puesto en juego para obtener un mol de la sustancia a partir de sus elementos a 25° y una atmósfera. Por definición, la entalpía de formación de los elementos es cero.

Cualquier reacción química va siempre acompañada de una transferencia de energía que, en el caso de realizar la reacción a presión constante, se denomina calor de reacción o entalpía de reacción. Recuerde que el ΔH es igual al calor a presión constante (ecuación 16).

10.3. Leyes de la termoquímica

El estudio del cambio energético que acompaña a toda reacción química constituye la *termoquímica* y, tal como veremos, se basa fundamentalmente en el primer principio de la termodinámica.

Dado que el contenido de energía de cada una de las sustancias involucradas, en una reacción química, es diferente puede ocurrir que el contenido de energía de los productos sea mayor, menor o igual al de los reactivos. Esto significa que como resultado de la reacción química el sistema puede liberar o absorber energía.

Si la reacción química es acompañada de una liberación de calor se dice que la reacción es *exotérmica*, si por el contrario, se requiere que el sistema absorba calor del exterior para producir la reacción, se dice que dicha reacción es *endotérmica*.

Los primeros estudios realizados por Lavoisier y Laplace permitieron establecer que la cantidad de energía puesta en juego cuando se forma una dada cantidad de un compuesto, a partir de sus elementos, es la misma pero de signo opuesto, a la energía necesaria para descomponer la misma cantidad de dicho compuesto en sus elementos (principio de conservación de la energía). De este concepto surge que es posible invertir cualquier ecuación termoquímica siempre que se invierta el signo del calor puesto en juego.

La segunda ley de la termoquímica fue enunciada por G. Hess y se conoce como ley de la *suma constante del calor* o simplemente, *ley de Hess*. Establece que la energía puesta en juego en una reacción química es la misma si la reacción se realiza en una o varias etapas. Esto significa que el calor total de una reacción química depende únicamente de los estados inicial y final y no de las etapas intermedias a través de las cuales puede pasar el sistema. Sobre la base de la definición que hemos dado para la entalpía este resultado no es inesperado.

Un corolario importante de la ley de Hess es que las ecuaciones termoquímicas se pueden sumar como si fueran ecuaciones algebraicas. Con frecuencia es necesario

conocer el calor de formación de un compuesto a partir de sus elementos aunque no pueda ser determinado experimentalmente. Aplicando la ley de Hess es posible determinar el calor de formación del compuesto si se conocen los calores de combustión del compuesto y sus componentes. Como ejemplo, determinamos el calor de formación del sulfuro de carbono:

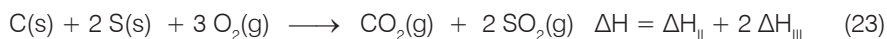


Esto es posible si se conocen las entalpías de las siguientes reacciones:

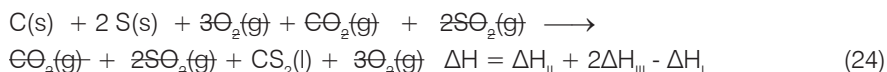


La aplicación de la ley de Hess con el objeto de calcular el ΔH de la reacción 19 implica realizar la suma de las ecuaciones 20, 21 y 22 de manera de obtener una reacción total que sea la reacción buscada, en este caso la 19.

Si se suman las reacciones II y III, esta última multiplicada por el factor dos, se obtiene:



Si a este resultado se le suma invertida la ecuación 20 se obtiene:

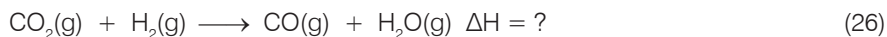


Luego de simplificar los términos que aparecen de un lado y del otro de la reacción se obtiene la ecuación 25 que es igual a la que se deseaba obtener.

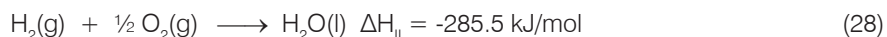
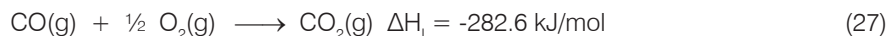


Reemplazando los valores numéricos se obtiene que $\Delta H = 128.0 \text{ kJ/mol}$.

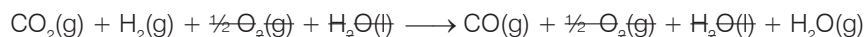
La ley de Hess permite no solamente calcular los calores de formación de un compuesto sino que también se pueden determinar los cambios entálpicos que acompañan a otras reacciones. Por ejemplo, si se desea calcular el ΔH de la siguiente reacción:



se pueden considerar tres procesos separados cuyos ΔH se conocen:



Si se invierte la ecuación 27 y 29, y se le suma la ecuación 28, se obtiene la reacción buscada, que es la 26:



Por lo tanto el ΔH de la reacción será:

$$\Delta H = -\Delta H_1 + \Delta H_{II} - \Delta H_{III} = 41 \text{ kJ/mol}$$

Otra aplicación de la ley de Hess es el cálculo de la variación de entalpía que acompaña a la transformación de grafito en diamante si se conocen los respectivos calores de combustión. Para comenzar se escriben la ecuación del proceso desconocido y luego las correspondientes a los conocidos:



Por lo tanto, el $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_{II} = 1.9 \text{ kJ/mol}$.

Los calores de formación de los compuestos permiten calcular el cambio de entalpía que acompaña a cualquier reacción química. Basándonos en la ley de Hess se puede generalizar que:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_{f,i}^{\circ} (\text{productos}) - \sum m_j \Delta H_{f,j}^{\circ} (\text{reactivos}) \quad (33)$$

Donde n_i y m_j son los coeficientes estequiométricos de cada uno de los productos y reactivos respectivamente. La ecuación 33 explicita el hecho que la variación de entalpía estándar de una reacción química es igual a la diferencia entre la suma de las entalpías de formación estándar de los productos y la suma de las entalpías de formación estándar de los reactivos. De esta forma es posible calcular, utilizando los datos tabulados, el calor de reacción a presión constante para cualquier proceso.

10.3.1. Calorimetría

El cambio de energía asociado a una reacción química se determina por medio de una técnica experimental denominada *calorimetría*. La técnica se basa en la determinación del cambio de temperatura producido por la absorción o liberación de calor por el sistema cuando se produce la reacción química. El dispositivo utilizado para esta determinación es el *calorímetro*. Según la ecuación 5, la cantidad de calor es proporcional a la masa del sistema y a la variación de temperatura producida durante la reacción.

Existen distintos tipos de calorímetros que se utilizan según la reacción que se desea estudiar. Para la mayoría de las reacciones que ocurren en solución se emplea el tipo más sencillo de calorímetro que opera a presión constante. Por lo tanto el experimento permite determinar directamente el ΔH de la reacción según la ecuación 16. Este tipo de calorímetro (*Figura 10.3*) consiste en un recipiente aislante en cuyo interior se coloca la solución en la cual se produce la reacción química cuyo ΔH se desea determinar.

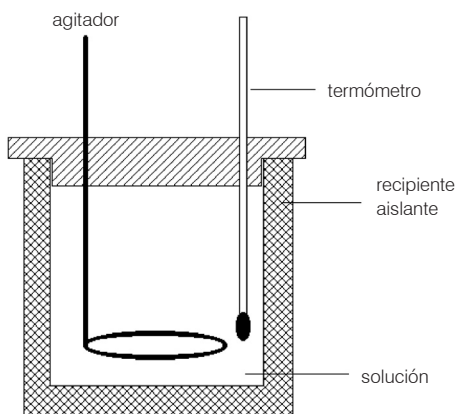


Figura 10.3: Esquema de un calorímetro a presión constante.

El dispositivo cuenta con un agitador, para asegurar la homogeneidad de la solución, y un termómetro para medir el cambio de temperatura. El calor de reacción se determina utilizando una cantidad conocida de solución. El experimento se lleva a cabo realizando la mezcla de los reactivos dentro del mismo calorímetro para lo cual existen muchos dispositivos para este fin.

Si se desea estudiar la reacción de combustión de un compuesto se utiliza otro tipo de calorímetro denominado *bomba calorimétrica* cuyo esquema se muestra en la *Figura 10.4*. En este caso, el experimento se realiza a volumen constante pues el calorímetro está sellado. El dispositivo consiste en un recipiente aislante que contiene el porta-muestra sumergido en agua. En el interior del calorímetro hay también un agitador y un termómetro para realizar la medida.

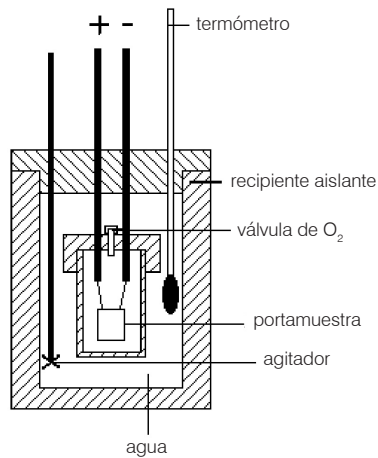


Figura 10.4: Esquema de una bomba calorimétrica.

En este caso la celda que contiene la muestra está equipada con una válvula que permite inyectar oxígeno a presión de modo que éste sea el reactivo en exceso. Por medio de cables se hace circular corriente eléctrica para iniciar la combustión del compuesto en estudio. Cuando se produce la combustión el calor liberado es absorbido por el agua del calorímetro y la temperatura aumenta. Nuevamente, utilizando la ecuación 5 se calcula la cantidad de calor liberada.

Dado que este calorímetro opera a volumen constante se determina q_v que, según la ecuación 10 es el ΔU de la reacción. La conversión de ΔU a ΔH se realiza utilizando la ecuación 13. El término $p\Delta V$ de la ecuación 13 resulta igual a $RT\Delta n$, donde Δn es la diferencia entre el número de moles de gases en los productos y los reactivos.

Como la cantidad de calor liberada durante la reacción es absorbida en parte por el calorímetro y en parte por el agua se debe calibrar el calorímetro. Esta calibración permite determinar la cantidad de calor absorbida por el calorímetro para lo cual se realiza el mismo experimento pero utilizando una sustancia cuyo calor de combustión es conocido.

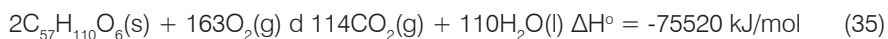
10.3.2. Alimentos, combustibles y energía

La mayor parte de la energía que el cuerpo humano necesita proviene del consumo de hidratos de carbono y grasas. Los hidratos de carbono son descompuestos en el intestino dando como producto glucosa ($C_6H_{12}O_6$). La glucosa es soluble en la sangre y a través de ella es transportada a las células donde reacciona con el oxígeno produciendo CO_2 y agua con liberación de energía, a través de una serie de complejas reacciones. Esto se puede resumir con la siguiente reacción de combustión:



La descomposición de los hidratos de carbono es rápida por lo que la energía es rápidamente liberada en el organismo. Dado que hay muchos tipos de hidratos de carbono, en general se utiliza el valor promedio de energía liberada que es -17 kJ/g, es decir que, por cada gramo de hidrato de carbono descompuesto se liberan 17 kJ.

Al igual que los hidratos de carbono, las grasas se descomponen en el organismo produciendo CO_2 y agua con liberación de energía. Una grasa típica, la triestearina ($\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$) reacciona, "se quema", con el oxígeno (reacción de combustión) según la ecuación siguiente:



El organismo utiliza la energía química que obtiene de los alimentos para tres tareas fundamentales: mantener la temperatura corporal, mover los músculos y construir y reparar los tejidos. Cualquier exceso de alimento es almacenado, por el organismo, en forma de grasas que es la forma más eficiente de almacenar energía que tiene el cuerpo; en primer lugar, pues son insolubles en agua lo que permite su almacenamiento, y porque en su combustión liberan más energía por unidad de masa que los hidratos de carbono. La energía promedio liberada en la combustión de las grasas es 38 kJ/g. La cantidad de energía que requiere una persona que realiza un trabajo normal se estima en promedio como entre 10000 y 13000 kJ, cantidad de energía que es aproximadamente igual a la que consume una lámpara de 100 Watts encendida durante 24 horas.

Al igual que nuestro organismo el uso de la tecnología, desde la producción de alimentos hasta la de servicios, requiere combustibles para su funcionamiento. La mayor parte de esa energía proviene del uso de combustibles cuya energía química es liberada mediante la reacción de combustión. En la *Tabla 10.1* se muestran los valores energéticos correspondientes a algunos combustibles comunes. El carbón, petróleo y gas natural son *combustibles fósiles* que se han formado luego de mucho tiempo mayoritariamente a partir de materia orgánica descompuesta. Actualmente se los consume más rápidamente que lo que se forman por lo que se están buscando fuentes alternativas de energía. La energía provista por la fisión nuclear, si bien es una solución, no puede serlo a muy largo plazo pues la provisión de uranio y otros materiales fisionables también es finita y en algún momento se agotarán sus reservas. Por este motivo se están estudiando y desarrollando otros métodos de generación de energía que deben cumplir varios requisitos. En primer lugar deben ser renovables, es decir que la fuente que se utilice se regenere a la misma o mayor velocidad con que es consumida. En segundo lugar la fuente que se elija no debe producir efectos adversos sobre el ambiente. Las fuentes que hasta el momento se consideran como más prometedoras son el hidrógeno, la energía eólica, la energía solar y la fusión nuclear.

Combustible	Energía [kJ/g]
Madera de pino	18
Carbón (antracita)	31
Carbón (promedio)	34
Petróleo crudo (Tejas)	45
Nafta	48
Gas natural	49
Hidrógeno	142

Tabla 10.1: Energía específica liberada por combustión de algunas sustancias.

10.4. Segundo Principio de la Termodinámica

10.4.1. Procesos espontáneos

El primer principio de la termodinámica permite realizar un balance del cambio energético que acompaña a cualquier transformación de un sistema. Sin embargo esta información no es suficiente para poder describir completamente el comportamiento de un sistema. De hecho, este principio nada dice acerca de la posibilidad que ocurra esa transformación. Esta cuestión se aborda con el segundo principio de la termodinámica.

El segundo principio establece que todo sistema que no se encuentra en equilibrio sufrirá una serie de transformaciones que lo lleven al estado de equilibrio y estas transformaciones ocurrirán en una dirección dada. Por ejemplo, una pelota que es soltada de la mano inevitablemente caerá hasta el suelo; agua líquida colocada en un congelador se convertirá en sólido al cabo de un tiempo; una pieza de hierro dejada a la intemperie se oxidará, etc. Todos estos fenómenos comparten una característica que es la *espontaneidad*, es decir ocurren de forma inevitable y sin la intervención del medio externo. Siempre es posible imaginar para todo proceso que ocurre en una dirección, el proceso opuesto que revierte la transformación producida. Sin embargo, esto no es posible cuando el proceso que se quiere revertir es espontáneo. De hecho es imposible que la pelota vuelva, por sí sola, a elevarse hasta la mano que la dejó caer; que el agua sólida se funda a menos que sea retirada del congelador; y que la pieza de hierro vuelva a su estado inicial sin la intervención del medio externo. Como conclusión general se puede afirmar que todo proceso espontáneo en una dirección no lo será en la opuesta. Dicho de otra forma, todo proceso espontáneo puede ser revertido a través de un *proceso forzado*.

La espontaneidad de un proceso no está vinculada con la velocidad a la que ocurre dicho proceso, de hecho se observan fenómenos espontáneos muy rápidos y otros muy lentos. La termodinámica nada dice de la velocidad con que ocurren los procesos, de este aspecto se ocupa la cinética química la que estudiaremos en el *Capítulo 17*.

De la definición de espontaneidad de un proceso surge inmediatamente la pregunta referida a cuáles son las condiciones que hacen que un proceso sea espontáneo o no

y cómo podemos cuantificar dichas condiciones para predecir esta característica en cualquier fenómeno.

Lo primero es considerar el cambio de entalpía y sugerir que si el proceso es acompañado de una disminución de entalpía éste será espontáneo. Sin embargo hay muchos ejemplos en los que esta idea no es correcta por lo que se debe buscar otra variable que sola o en conjunción con otras defina el carácter de espontaneidad de un fenómeno.

Es posible observar muchos procesos que no son exotérmicos y sin embargo ocurren espontáneamente. Como ejemplo analicemos el experimento esquematizado en la *Figura 10.4*. En la parte (a) de la figura se muestra un recipiente que contiene un gas ideal a una presión determinada. Este recipiente está conectado por medio de una válvula a otro, de igual volumen, que ha sido evacuado. Cuando se abre la válvula el gas espontáneamente se expande para ocupar todo el volumen y se llega a la situación de equilibrio que se muestra en la parte (b) de la figura. Durante la realización de este proceso el gas ideal no absorbe ni cede energía al medio externo sin embargo no hay duda alguna que el proceso es espontáneo y no es posible revertirlo sin la intervención de algún agente externo.

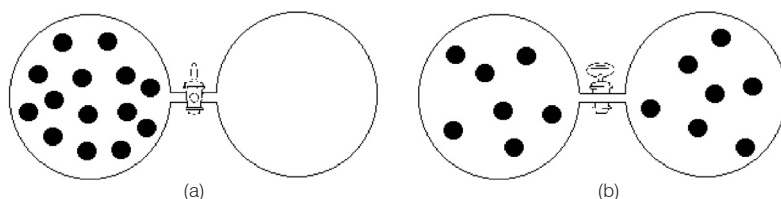


Figura 10.4: Expansión de un gas ideal a un recipiente vacío.

Otro ejemplo es la fusión del hielo a temperatura por encima de 273.2 K. Este proceso es espontáneo aunque es endotérmico. Otro ejemplo similar es la disolución de sales (cloruro de potasio, KCl) que al disolverse toma calor del medio externo, hecho que se hace evidente por el enfriamiento del recipiente.

En resumen, el criterio de que los sistemas evolucionan buscando llegar al estado de mínima energía es insuficiente para determinar la espontaneidad de una transformación o reacción química. Por lo tanto se debe buscar otro criterio que permita explicar este comportamiento.

10.4.2. Entropía

Si se analizan con más detalle los ejemplos que se acaban de mostrar surge que todos ellos comparten una característica común. Esta característica es que todos estos procesos ocurren de manera tal que el desorden del sistema aumenta como conse-

cuencia de la transformación. En el primer ejemplo, en el que se muestra la expansión de un gas ideal, se observa que en el estado inicial del sistema todas las moléculas del gas se encuentran en un recipiente pero luego de ocurrida la expansión ya no es posible decir qué molécula estará en qué recipiente. En el caso de la fusión del hielo, en el estado inicial las moléculas de agua se encuentran en posiciones fijas y perfectamente conocidas pues se conoce la estructura cristalina del agua. En contraposición, en el estado final las moléculas han adquirido movilidad y ya no es posible determinar la ubicación de dichas moléculas. De manera análoga, en el ejemplo de la disolución de una sal, en el estado inicial se conoce la posición de todos los átomos pues están en posiciones fijas determinadas por la estructura cristalina de dicha sal, en cambio, una vez que se produjo la disolución esta información es perdida.

Un ejemplo de proceso espontáneo que está asociado a un aumento del desorden del sistema se muestra en la *Figura 10.5*. Este ejemplo es similar al de la *Figura 10.4*, excepto que el segundo recipiente contiene moléculas de otro gas que también muestra comportamiento ideal (parte a). La presión en cada recipiente es la misma por lo que al abrirse la comunicación entre ambos, parte (b), se produce la difusión de ambos gases sin que haya intercambio energético con el exterior. No hay dudas que el proceso es espontáneo y que al final del mismo el sistema se encuentra en un estado de mayor desorden puesto que en el estado inicial podía asegurarse, al menos, qué tipo de moléculas había en cada recipiente. Nuevamente se ha perdido una gran parte de la información que define al estado del sistema.

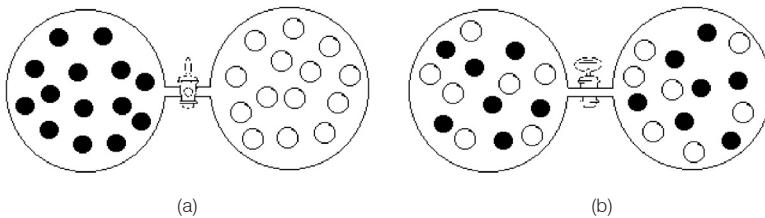


Figura 10.5: Difusión de dos gases ideales.

Dada la relación, que en principio se observa entre la espontaneidad de un proceso y el grado de desorden del sistema y para ayudar a predecir la espontaneidad de una reacción, se introduce el concepto de *entropía* (S). La entropía se puede considerar como una medida del orden o caos de un sistema. Por ejemplo, los gases presentan mayor desorden que los sólidos, en iguales condiciones, por lo que se puede afirmar que la entropía del gas será mayor que la del sólido.

En los experimentos de las *Figuras 10.4* y *10.5* se verifica que la entropía del estado final es siempre mayor que la del estado inicial y que la entalpía en el estado inicial y final es la misma.

Al igual que la entalpía, la entropía es una función de estado. Para cualquier transformación vale:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} \quad (36)$$

De la ecuación 36 se deduce que si el ΔS es positivo la transformación ocurre con un aumento del desorden del sistema, mientras que si es negativo ocurre lo contrario.

Sobre la base de la definición de entropía es posible analizar el segundo principio de la termodinámica. Recordamos que el segundo principio de la termodinámica se refiere a la dirección de la evolución de un sistema y que todo proceso espontáneo ocurre en una dirección determinada y que el camino inverso constituye un proceso forzado.

El segundo principio puede enunciarse diciendo que en todo proceso espontáneo la entropía del universo aumenta. Por esto es posible que ocurra un proceso en el cual la entropía del sistema disminuye y en consecuencia, la entropía del universo debe aumentar. Esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} > 0 \quad (37)$$

No hay ningún proceso que transcurra con una disminución de la entropía del sistema sin que se produzca un aumento del desorden del medio. Por lo tanto, mientras la energía del universo se mantiene constante (primer principio) la entropía del universo siempre aumenta (segundo principio).

El aumento de la entropía del sistema o del universo se produce mediante la transferencia de energía bajo la forma de calor. Este calor absorbido o cedido por el sistema se emplea exclusivamente en el aumento del desorden. Por esto se puede afirmar que en toda transformación espontánea existe una dispersión aleatoria (al azar) de la energía. Esta energía no es aprovechable de ninguna manera y se pierde irremediamente.

Esta dispersión de energía tiene como consecuencia que cada vez que se realiza una transformación una parte de la energía involucrada se pierde. Esto nos lleva a un enunciado alternativo del segundo principio. En efecto, es posible afirmar que es imposible construir una máquina que, funcionando en forma cíclica, pueda convertir en su totalidad la energía en trabajo mecánico y viceversa sin producir un cambio en alguna parte. La condición de funcionamiento en forma cíclica significa que el sistema debe volver, en intervalos regulares de tiempo, al estado inicial.

R. Clausius enunció el segundo principio diciendo que no puede pasar calor de un cuerpo frío a uno caliente sin intervención de ningún agente externo.

Se puede demostrar que la variación de entropía está dada por el calor transferido reversiblemente dividido la temperatura absoluta:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (38)$$

Donde q_{rev} es la cantidad de calor transferida reversiblemente. Un *proceso reversible*, es para la termodinámica, un proceso durante el cual el sistema pasa del estado inicial al final a través de una serie de etapas en las que siempre está en equilibrio con el exterior. La mayoría de los procesos no cumplen con esta condición y excepto en muy pocos casos es posible realizar experimentalmente un proceso reversible.

10.5. Energía libre de Gibbs

Hasta el momento hemos visto dos características de las transformaciones espontáneas, por un lado la entalpía tiende a un mínimo y por el otro la entropía tiende a un máximo. Sin embargo, aún no es posible enunciar un criterio que efectivamente defina la espontaneidad de un proceso.

Es evidente que ambas funciones termodinámicas deben ser tenidas en cuenta al momento de determinar la espontaneidad de una transformación. La solución a este problema fue encontrada por el químico norteamericano W. Gibbs quién definió una nueva función termodinámica que denominó *energía libre* (G). La energía libre es una función de estado por lo que cualquier cambio ocurrido durante una transformación depende solamente del estado inicial y final. La energía libre es función de la presión y la temperatura y se define como:

$$G = H - TS \quad (39)$$

Si ocurre una transformación la variación de energía libre está dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T \quad (40)$$

Si el proceso ocurre a temperatura constante, $\Delta T = 0$, de donde resulta:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (41)$$

Como vimos, en todo proceso espontáneo, $\Delta S > 0$ y dado que $T > 0$ pues es la temperatura absoluta se verifica que para un proceso espontáneo:

$$\Delta G < 0 \quad (42)$$

Esta es la condición que define la espontaneidad de una transformación. Por lo tanto, para que un proceso sea espontáneo debe ir acompañado de una disminución de la energía libre. Cuando en un proceso, a presión y temperatura constantes, la energía libre permanece constante ($\Delta G = 0$) se dice que el sistema está en equilibrio. Cualquier proceso en el que la energía libre aumenta, $\Delta G > 0$, es un proceso forzado.

En la *Tabla 10.2* se resumen estas condiciones que determinan la espontaneidad de una reacción química realizada a presión y temperatura constantes.

ΔG	Reacción Química
<0	La reacción ocurre espontáneamente.
$= 0$	Hay equilibrio químico.
>0	La reacción no es espontánea.

Tabla 10.2: Variación de energía libre y espontaneidad de una reacción química.

Para cualquier reacción química a T y P constantes, la variación de energía libre es directamente la diferencia entre las energías libre de los productos menos la de los reactivos.

Al igual que en el caso de la entalpía es necesario definir estados estándar para poder tabular las energías libres de distintas sustancias. El estado estándar para un gas es el que corresponde a 1 atm de presión y 298.2 K; para un líquido es el líquido puro a 298.2 K y para un sólido es el sólido puro a la misma temperatura. La energía libre de los elementos se define como cero si se encuentran en sus estados estándar. Esta elección arbitraria no afecta los resultados pues siempre se determinan variaciones de energía libre.

Si se analiza la ecuación 41 que determina la variación de energía libre para un proceso a T y P constantes se puede ver que el mismo será espontáneo en cualquier condición si el ΔH de la reacción es negativo. La contribución de la entropía a la espontaneidad del proceso puede aumentar o disminuir esta tendencia. Cuando ΔS es positivo el término $-T\Delta S$ será siempre negativo haciendo que ΔG sea más negativo y por lo tanto aumenta la tendencia del proceso a la espontaneidad. Si ΔS es negativo el término $-T\Delta S$ contribuye a disminuir la tendencia a la espontaneidad del proceso. Cuando ΔH y $-T\Delta S$ tienen signos opuestos el balance entre ambos factores determina la espontaneidad. En estos casos la temperatura también juega un papel importante pues, dentro de los límites en que ΔH y ΔS sean constantes, la temperatura puede definir el signo de ΔG .

Otro aspecto importante de señalar es que la función energía libre es una función de estado del sistema y nos permite cambiar la condición de espontaneidad general, dada por la ecuación 37, por la indicada en la ecuación 42. En efecto, el cambio de entropía total o del universo debe ser positivo para que el proceso sea espontáneo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} > 0$$

Dado que el calor intercambiado por el sistema con el exterior es $\Delta H_{\text{sistema}}$ vale que:

$$\Delta S_{\text{medio}} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

La condición de espontaneidad queda entonces expresada como:

$$\Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0$$

multiplicando por $-T$ toda la desigualdad se obtiene:

$$-T \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta H_{\text{sistema}} < 0$$

Esta expresión que es igual a la ecuación 41 pone de manifiesto que el ΔG se refiere exclusivamente al sistema.

10.6. Trabajo útil o trabajo máximo

Una de las formas en que se utilizan las reacciones químicas es en la producción de energía. Obviamente se desea realizar el proceso con la máxima eficiencia de modo de obtener la mayor cantidad de energía posible. Cualquier proceso espontáneo puede, en principio, ser utilizado para producir energía. Por ejemplo, si se quema un combustible, digamos nafta, en un recipiente abierto, la energía se pierde por completo y no es posible realizar ningún trabajo con ella. Sin embargo, si la nafta se quema en los cilindros de un motor a explosión entonces algo de la energía liberada puede transformarse en trabajo. En condiciones normales de funcionamiento de un motor a explosión solamente un 20% de la energía es transformada en trabajo. Indudablemente se pueden mejorar las condiciones en las que se realiza la combustión y obtener un rendimiento mayor sin embargo, existe un límite más allá del cual no es posible obtener mayor rendimiento. En la práctica es posible calcular la máxima cantidad de energía que podría ser transformada en trabajo aunque sabemos que dicho límite no es alcanzable.

La termodinámica indica que el cambio en energía libre de un proceso es igual al máximo trabajo útil que puede ser realizado por el sistema sobre el medio, en un proceso espontáneo que ocurre a presión y temperatura constantes. En la Figura 10.6 se muestra un esquema en el cual se indica la forma en que se reparte la energía total liberada en el proceso a presión y temperatura constante (ΔH) entre una porción que puede ser transformada en trabajo (ΔG) y otra porción que se pierde irremediablemente en producir desorden (ΔS).

En este esquema se pone de manifiesto el porqué del nombre energía libre para esta función de estado. El resto de la energía ($T\Delta S$) se libera al exterior en forma de calor.

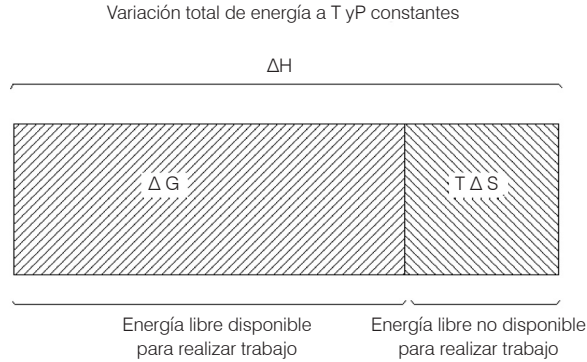


Figura 10.6: Esquema de la distribución de energía.

Para un proceso no espontáneo el valor de ΔG es la mínima cantidad de trabajo que debe realizarse sobre el sistema para realizar la transformación. En la práctica siempre se requiere una mayor cantidad de trabajo, es decir de energía, para producir la transformación debido a las ineficiencias en la transformación de energía en trabajo.

10.7. Sistemas de muchos componentes: potencial químico

Cuando en un sistema la composición y/o la cantidad de materia presente son variables, las propiedades termodinámicas extensivas dependen de dichas variables además de las usuales: presión y temperatura. Esta situación corresponde a cualquier sistema abierto. Estrictamente hablando, la nueva variable que se debe introducir es la masa de cada componente, sin embargo por comodidad se suele utilizar el número de moles, n_i , de cada especie. De esta forma, la energía libre del sistema se debe expresar como:

$$G = G(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (43)$$

Cualquier cambio en el sistema que implique un cambio en la energía libre del mismo debe poder representarse mediante la suma de las distintas contribuciones al cambio total. En términos matemáticos esto se expresa mediante la derivada total de G:

$$\begin{aligned}
 dG = & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, n_j} dn_i \\
 & + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, n_j} dn_i \quad (44)
 \end{aligned}$$

Las derivadas parciales indican el cambio en la energía libre debido a cada una de las variables del sistema. Los subíndices en las derivadas parciales explicitan que dichos

cambios ocurren cuando el resto de las variables se mantienen constantes. El subíndice “j” indica que todas las cantidades de las otras especies se mantienen constantes.

Se puede demostrar que algunos de los términos de la expresión 44 están asociados a funciones termodinámicas que han sido definidas previamente. Tales son los casos de:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S \quad (45)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad (46)$$

A las otras derivadas parciales se las denomina, en forma genérica, energías libres molares parciales. Cada una de estas cantidades depende de la composición del sistema y representan la contribución, por mol, de cada componente a la energía libre total de la mezcla para una dada composición representada por los n_i . A estas energías libres molares parciales se les ha dado el nombre especial de *potencial químico* y el símbolo μ_i . De esta forma, la ecuación 46 se puede escribir como sigue:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i \quad (47)$$

Donde los μ_i están dados por:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, n_j} = \bar{G}_i \quad (48)$$

Debe notarse que para un mol de la especie “i” pura el potencial químico es directamente la energía libre de dicha especie. En forma más general la ecuación 47 se escribe:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (49)$$

Utilizando la expresión 46 para un mol de una sustancia pura se puede escribir que:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V \quad (50)$$

Para un mol de gas ideal se cumple que $V = RT/p$ por lo tanto si se reemplaza esto en la ecuación 50 y se la integra, se obtiene:

$$\mu = RT \ln p + \mu_o \quad (51)$$

donde la constante de integración, μ_o , es función solamente de la temperatura y de la naturaleza del gas. La ecuación 51 no es válida para un gas real y Lewis propuso el uso de la *fugacidad*, f , que se puede definir mediante la ecuación:

$$\mu = RT \ln f + \mu_o \quad (52)$$

Cuando la presión tiende a cero la presión que ejerce el gas real se aproxima a la correspondiente al gas ideal por lo que se debe cumplir que:

$$\frac{f}{p} \rightarrow 1 \text{ cuando } p \rightarrow 0 \quad (53)$$

Es decir, la fugacidad se hace igual a la presión cuando el gas real se comporta como un gas ideal. En otras palabras, la fugacidad puede considerarse como una presión corregida. Tal como se puede deducir de la expresión 53 la fugacidad tiene unidades de presión. Además se puede definir el *coeficiente de actividad*, α , como el cociente entre la fugacidad y la presión de donde resulta que cuando el comportamiento del gas es ideal este coeficiente es igual a la unidad. Cualquier valor distinto a la unidad para el coeficiente de actividad indica una desviación del comportamiento ideal.

Este mismo tratamiento es aplicable a mezclas de gases en cuyo caso se obtiene, para el potencial químico de un componente cualquiera, la expresión siguiente:

$$\mu = RT \ln p_x + \mu_o \quad (54)$$

donde p_x es la presión parcial del componente en cuestión. En los casos en que se observan desviaciones del comportamiento ideal es posible corregir el problema mediante el uso del coeficiente de actividad. La expresión resultante es:

$$\mu = RT \ln \alpha p_x + \mu_o \quad (55)$$

Donde α tiende al valor uno cuando el sistema tiende al comportamiento ideal. Al producto αp_x se lo denomina *actividad* del componente en cuestión y se simboliza con la letra "a":

$$a = \alpha p_x \quad (56)$$

De este modo la ecuación 54 resulta válida para el caso de un comportamiento no ideal si se escribe como sigue:

$$\mu = RT \ln a + \mu_o \quad (57)$$

Problemas y preguntas

10.1. Problemas resueltos

P-1. El calor específico del hierro es $c = 0.107 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$. ¿Qué cantidad de calor se necesita para calentar 100 g de hierro desde 20°C hasta 70°C ?

El calor requerido, q , para calentar una cierta masa, m , de una sustancia es proporcional al incremento de temperatura deseado, ΔT . La constante de proporcionalidad es el calor específico, c , de la sustancia. En términos matemáticos esta relación es:

$$q = m c \Delta T$$

Reemplazando los valores numéricos dados en el enunciado, se obtiene $q = 535 \text{ cal} = 2.24 \text{ kJ}$.

P-2. ¿Qué cantidad de calor se requiere para convertir 20 g de hielo a -10°C en agua líquida a 50°C ? El calor específico del hielo es $2.1 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$; el calor específico del agua es $4.18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ y el calor de fusión del hielo, $\Delta H_f = 335 \text{ J/g}$.

Para calcular lo solicitado descomponemos el proceso en varias etapas que implican calcular varios calores:

1. Calor requerido para elevar la temperatura del hielo desde -10°C a 0°C , q_1 .
2. Calor requerido para fundir el hielo, q_2 .
3. Calor requerido para calentar el agua líquida desde 0°C hasta 50°C , q_3

Empleando la relación entre el calor y la masa y el cambio de temperatura mostrada en el problema anterior se obtiene:

$$q_1 = m c_H \Delta T$$

$$q_2 = m \Delta H_f$$

$$q_3 = m c_{\text{agua}} \Delta T$$

$$q_T = q_1 + q_2 + q_3$$

Reemplazando los valores numéricos correspondientes se obtiene: $q_1 = 420 \text{ J}$; $q_2 = 6700 \text{ J}$; $q_3 = 4180 \text{ J}$ y $q_T = 11300 \text{ J} = 11.3 \text{ kJ}$.

P-3. Se desea determinar el calor de neutralización del ácido clorhídrico con hidróxido de sodio. Para ello se realiza un experimento utilizando un calorímetro a presión constante como el de la *Figura 10.3*. En el interior del mismo se mezclan 50 mL de solución 1 M de HCl con 50 mL de solución 1 M de NaOH. Como resultado de la reacción:



la temperatura se eleva desde 21°C hasta 27.5°C. Suponga que el calorímetro absorbe una cantidad despreciable de calor, que el volumen total es 100 mL y la densidad de la solución es 1g/mL y que su calor específico es 4.18 J/g.°C.

Dado que el volumen total de la solución es 100 mL, la masa de la solución es:

$$m = \delta V = 1.0 \text{ g/mL} \times 100 \text{ mL} = 100 \text{ g}$$

El cambio de temperatura es la diferencia entre la temperatura final y la inicial = 6.5°C y dado que este cambio es positivo, significa que la reacción es exotérmica.

Reemplazando los datos anteriores en la ecuación 5 se obtiene que

$$q_p = -\Delta H = 100 \text{ g} \times 4.18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C} \times 6.5 ^\circ\text{C} = 2700 \text{ J} = 2.7 \text{ kJ}$$

Esta es la cantidad de calor absorbida por el agua. Por lo tanto el calor liberado en la reacción es la misma cantidad cambiada de signo, es decir, -2.7 kJ. Resta solamente expresar el ΔH en kJ/mol para completar el cálculo. Como la reacción es completa, se han neutralizado 0.05 L x 1 mol/L = 0.05 moles de HCl. Luego, el calor liberado es -2.7 kJ/0.05 mol = -54 kJ/mol.

P-4. Explique porqué las lesiones provocadas por quemaduras con vapor de agua son más serias que las provocadas con agua líquida a la misma temperatura. Para justificar su respuesta suponga que se tienen 10 g de vapor de agua a 100° que se enfrían hasta 30°C al entrar en contacto con la piel. Como datos utilice: $\Delta H_v = 2.26 \text{ kJ/g}$ y $c_{\text{agua}} = 4.18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$.

La diferencia entre las lesiones producidas en un caso o en el otro está dada por la cantidad de calor liberada cuando el agua líquida o el vapor de agua entran en contacto con la piel. En efecto, si el accidente involucra agua líquida la cantidad de calor liberada (mayoritariamente absorbida por la piel) está dada por:

$$q_l = m c \Delta T$$

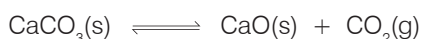
En cambio, si el accidente involucra al vapor de agua, a la cantidad de calor anterior debe sumársele el calor liberado en la condensación del vapor de agua, de donde resulta:

$$q_2 = \Delta H_v m + m c \Delta T$$

Reemplazando los valores numéricos del problema se tiene para $q_1 = 2.93$ kJ y para $q_2 = 25.5$ kJ. Tal como puede observarse con estos resultados, la contribución más grande está originada en el proceso de condensación del vapor de agua. Por este motivo, las quemaduras producidas por vapor de agua, o de cualquier otra sustancia, son más graves que las que produce la misma cantidad de sustancia en estado líquido a la misma temperatura.

P-5. Calcular la entalpía de descomposición del CaCO_3 en CaO y CO_2 empleando las entalpías de formación de estas sustancias. $\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3) = -1207.1$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ (\text{CaO}) = -635.5$ kJ/mol y $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393.7$ kJ/mol.

La reacción química que representa al proceso descrito en el enunciado es:



El ΔH de la reacción se puede escribir como:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = (\sum \Delta H_f^\circ)_{\text{productos}} - (\sum \Delta H_f^\circ)_{\text{reactivos}}$$

En este caso resulta: $\Delta H_{\text{reacción}} = -635.5$ kJ/mol - 393.7 kJ/mol - $(-1207.1$ kJ/mol) = 177.9 kJ/mol. El valor positivo de la entalpía indica que el proceso es endotérmico.

P-6. Calcular la entalpía estándar de combustión del alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) utilizando los valores de las entalpías de formación de las especies involucradas. Analice el signo del ΔH obtenido.

El primer paso consiste en escribir la reacción química balanceada que describe el proceso de combustión del alcohol etílico o etanol.



Utilizando la relación y valores tabulados para las distintas entalpías se obtiene el resultado buscado:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = (\sum \Delta H_f^\circ)_{\text{productos}} - (\sum \Delta H_f^\circ)_{\text{reactivos}}$$

$\Delta H_f^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] = -277.65$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393.7$ kJ/mol y $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.85$ kJ/mol. En este caso particular, la expresión anterior toma la forma:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = [2 (-393.7 \text{ kJ/mol}) + 3 (-285.85 \text{ kJ/mol})] - [(-277.65 \text{ kJ/mol}) + 3 (0 \text{ kJ/mol})]$$

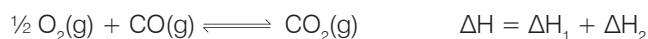
Reemplazando estos valores en la expresión anterior resulta: $\Delta H_{\text{reacción}} = -1367.3$ kJ/mol. El signo negativo indica que el calor se libera durante la combustión del etanol es decir, que se trata de un proceso exotérmico.

P-7. Calcular la entalpía de la reacción: $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ si se conoce que $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393.7$ kJ/mol y que $\Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}] = -110.5$ kJ/mol.

En primer término se deben escribir las reacciones de formación del CO y CO_2 , ambos en estado gaseoso:



Restando la reacción 2 de la 1 se obtiene la reacción total buscada:



$$\text{El } \Delta H = -393.7 \text{ kJ/mol} - (-110.5 \text{ kJ/mol}) = -283.2 \text{ kJ/mol.}$$

P-8. Determinar la temperatura final cuando se mezclan 50 g de hielo a 0°C con 100 g de agua a 50°C .

Cuando se realiza la mezcla se produce un intercambio de calor entre el hielo y el agua de modo que algo o todo el hielo se fundirá absorbiendo calor del agua. Por lo tanto se puede escribir que el calor absorbido por hielo, q_H , será igual y de signo opuesto al calor liberado por el agua líquida, q_a :

$$q_H = -q_a$$

Donde q_H está dado por la suma del calor necesario para elevar la temperatura del hielo desde 0°C hasta la temperatura final, T_f , que deseamos determinar, más la cantidad de calor requerida para fundir el hielo. Este calor será entonces:

$$q_H = m_H c_H (T_f - T_{\text{oh}}) + \Delta H_{\text{fH}} m_H$$

El agua líquida cederá entonces la cantidad de calor necesaria para disminuir su temperatura desde los 50°C iniciales hasta la temperatura final T_f , esta cantidad está dada por:

$$q_a = m_a c_a (T_f - T_{\text{oa}})$$

Utilizando la primera ecuación se puede escribir que:

$$m_H c_H (T_f - T_{oH}) + \Delta H_{fH} m_H = - m_a c_a (T_f - T_{oa})$$

Despejando la temperatura final de la mezcla, T_f , se obtiene:

$$T_f = \frac{m_H c_H T_{oH} + m_a c_a T_{oa} - \Delta_{fH} m_H}{m_H c_H + m_a c_a}$$

Utilizando los siguientes valores para $c_H = 2.05 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$; $c_a = 4.182 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ y $\Delta H_{fH} = 334.6 \text{ J/g}$ se obtiene el resultado buscado: $T_f = 8^\circ\text{C}$.

10.2. Problemas propuestos

P-9. Se tiene una muestra de 45 ml de agua pura a 14°C y se le suministran 6401.5 J. ¿Cuál será la temperatura final del agua?

Respuesta: 48°C

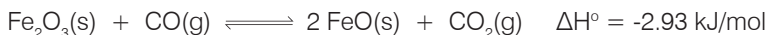
P-10. ¿Qué cantidad de calor se requiere para calentar 50 g de cobre desde 20°C hasta 70°C ? El calor específico del cobre es $0.389 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$.

Respuesta: 972.5 J.

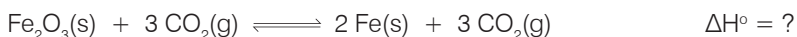
P-11. La antracita es una forma de carbón natural. La combustión de 2 g de antracita liberan 61.09 kJ. ¿Qué cantidad de este carbón se requiere para calentar 10 L de agua desde 20°C hasta el punto de ebullición normal del agua suponiendo que el proceso es 100% eficiente? El calor específico del agua es $4.18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ y la densidad del agua a 20°C puede tomarse como 1 g/cm^3 .

Respuesta: 110 g de antracita.

P-12. Dados los siguientes datos termoquímicos:



Empleando la ley de Hess determine la entalpía de la siguiente reacción:



Respuesta: -25.52 kJ/mol

P-13. a) ¿Cuánta energía (en joule) se requiere para elevar la temperatura de 40 g de agua desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta la temperatura de ebullición y luego vaporizarla totalmente?

$$\text{Datos: } C_{p_{\text{liq}}} = 1.00 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{(373 \text{ K})}^\circ = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Hacer el planteo inverso, es decir, para llevar los 40 g de vapor desde la temperatura de ebullición a temperatura ambiente.

Respuesta: a) 90.44 KJ; b) -90.44 KJ

P-14. En un vaso térmicamente aislado, se colocan 500 g de agua a 26 °C y 100 g de hielo a -10 °C. Hallar la temperatura a la que el sistema alcanza el equilibrio térmico.

Datos: todo el sistema en el equilibrio está como agua líquida.

$$C_{p_{\text{hielo}}} = 0.5 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_{(273 \text{ K})}^\circ = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Respuesta: 21.94 °C

P-15. Determinar el C_p del Zn, sabiendo que al colocar 13.8 g del mismo a 99.3 °C en un recipiente aislado que contiene 15 g de agua a 25 °C, el sistema alcanza el equilibrio térmico a 30.8 °C.

Respuesta: 0.0920 cal/g.°C

P-16. Suponga un sistema en dos estados inicial y final fijos y que ese cambio se efectúa a través de los siguientes caminos:

a) Se transfiere hacia el sistema 188 J como calor y el sistema cede 84 J como trabajo.

b) Se le entrega al sistema 168 J como trabajo y éste transfiere al entorno 64 J como calor.

Calcule la variación de energía interna en cada caso. w , q , E , ¿dependen del camino?

Respuesta: a) y b) 104 J. ΔE no depende del camino, W y Q si

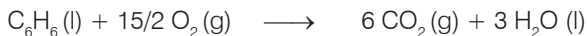
P-17. Cuando 1.00 mL de agua se hierve a presión constante de 2.00 atm, el vapor ocupa 0.873 L y el calor de vaporización medido es 2.198 kJ. Calcule (en kJ) w , q_v , q_p .

Respuesta: $W = -0.177 \text{ kJ}$; $q_p = 2.20 \text{ kJ}$; $q_v = 2.020 \text{ kJ}$

P-18. Se realiza una combustión de 0.827 g de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) en un calorímetro. Producida la reacción, se observa un ascenso de la temperatura de 1.94 °C. Si la constante del calorímetro es 2.69 kcal/°C ¿Cuál es el calor de combustión de la muestra?

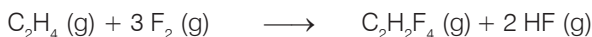
Respuesta: -3321.62 KJ/mol

P-19. Calcule la entalpía de combustión del benceno ($C_6H_6(l)$):



Respuesta: -3267.4 KJ/mol

P-20. Calcular el calor de reacción, utilizando energías de enlace (de formación).



Respuesta: - 1276.8 KJ

P-21. ¿En qué ley se basa el ciclo de Born-Haber? Enúncielo. Diseñe un ciclo de Born-Haber para hallar la energía de red del CaF_2 . Indique las energías y su significado.

P-22. Determinar la energía de enlace N-H, mediante un ciclo termodinámico aplicado a la formación del amoníaco

Respuesta: -389.82 KJ/mol

P-23. Plantear un ciclo termodinámico para calcular la entalpía de red del LiCl y con este resultado, la entalpía de hidratación: $\Delta H_{hid}^{\circ}(Li^+, g) + \Delta H_{hid}^{\circ}(Cl^-, g)$. La entalpía de disolución del LiCl (s) es $-37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Respuesta: $E_R (\Delta H_{red}) = -862.9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_d = -899.9 \text{ kJ/mol}$

P-24. Para la reacción:



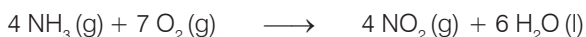
a) Calcular la variación de energía libre a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm.

b) La reacción ¿es espontánea en esas condiciones?

c) ¿Cuál es el valor de la energía libre para la reacción inversa?

Respuesta: a) -32.9 kJ ; b) SI; c) 33 kJ

P-25. Calcular la variación de energía libre a 1 atm y $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para la reacción:



Dato: emplear datos de ΔH_f° y S° para resolución.

Respuesta: - 1151.65 KJ

Los protagonistas

Jacobus Henricus van't Hoff (1847 - 1930)



En 1872 van't Hoff, un estudiante graduado en Holanda, se trasladó a Bonn para estudiar, durante un año, con Kekulé, de quien aprendió el concepto de la posible estructura tetraédrica de los enlaces del carbono que había sido enunciada por el químico ruso Alexander Mikhailovich Butlerov en 1862. En 1873 se trasladó a París para trabajar con Charles Wurtz. En esa época dedujo que el poder de rotar el plano de la luz polarizada que mostraban ciertos compuestos orgánicos podía explicarse si se aceptaban dos posibles arreglos de cuatro sustituyentes diferentes alrededor de un átomo de carbono. Esta teoría aportaba bases físicas para que los químicos consideraran a las fórmulas que escribían como algo más que

una simple idealización de las estructuras moleculares.

Van't Hoff retornó a Holanda para completar su doctorado. Rápidamente fue designado como profesor de química teórica y fisicoquímica en la Universidad de Amsterdam donde permanecería por 20 años. Allí realizó estudios sobre las velocidades de las reacciones químicas, equilibrio químico, afinidad química, presión osmótica y otros temas. Todo este trabajo contribuyó al establecimiento de la fisicoquímica como una disciplina.

En 1896 se trasladó a la Universidad de Berlín y en 1901 se convirtió en el primer recipiario del Premio Nobel en Química por sus trabajos en fisicoquímica.

Capítulo 11

Las disoluciones y sus propiedades

Cualquier mezcla de dos o más sustancias que forme un sistema homogéneo es una *disolución* o simplemente *solución*. Existen muchos tipos de soluciones si bien las más utilizadas son las soluciones líquidas y sólidas.

En la *Tabla 11.1* se indican los distintos tipos de disoluciones y un ejemplo de cada uno.

Solución	Ejemplo
sólido-líquido	sal-azúcar
líquido-líquido	anticongelante
gas-líquido	soda
gas-gas	atmósfera
sólido-sólido (aleación)	
sustitucionales	latón - Cu-Zn
intersticiales	WC
gas-sólido	H ₂ en Pd

Tabla 11.1: Clases de disoluciones.

La mayoría de las reacciones químicas, en particular las de importancia biológica, ocurre en soluciones líquidas. El estudio de las reacciones en soluciones gaseosas es importante para el conocimiento de la química de la atmósfera que está directamente vinculada con algunos problemas de contaminación ambiental.

Como ejemplo de soluciones de un sólido en otro se mencionan a las aleaciones las que constituyen todo un campo de investigación en el área de nuevos materiales: electrónica y catálisis entre otros.

donde n es el número de moles de soluto y V el volumen de la solución expresado en litros. Resulta pues que las unidades de c son mol/L o M.

Otra forma de expresar la concentración de una solución es la fracción molar (χ). Esta una unidad resulta bastante conveniente en muchas aplicaciones. La fracción molar del componente i en la solución es χ_i y se calcula con la expresión siguiente:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (2)$$

Donde n_i es el número de moles del componente i ; n_j es el número de moles de los componentes j de los cuales hay m especies en la solución, incluido el solvente. Si la fracción molar se multiplica por 100 se obtiene directamente el porcentaje del componente en la solución. En la *Tabla 11.2* se muestran las distintas unidades de concentración más comunes.

Medida	Unidades	Símbolo	Comentario
molaridad	mol/L	M	Número de moles de soluto por litro de solución.
molalidad	mol/kg	m	Número de moles de soluto por kilogramo de solvente.
porcentaje volumen en volumen	%	%V/V	Volumen de soluto expresado como porcentaje del volumen total de la solución.
porcentaje peso en peso	%	%P/P	Masa de soluto expresada como porcentaje de la masa total de la solución.
fracción molar	-	χ	Número de moles de soluto dividido el número total de moles presentes (soluto + solvente).

Tabla 11.2: Algunas unidades de concentración.

Si la solución tiene solamente dos componentes, solvente y soluto, la fracción molar toma la forma, para el solvente:

$$\chi_{\text{solv}} = \frac{n_{\text{solv}}}{n_{\text{solv}} + n_{\text{soluto}}} \quad (3)$$

y para el soluto:

$$\chi_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{solv}} + n_{\text{soluto}}} \quad (4)$$

En este caso es evidente que si se suman las ecuaciones 3 y 4 se obtiene:

$$\chi_{\text{solv}} + \chi_{\text{soluto}} = 1 \quad (5)$$

Si se analiza la ecuación 5 se observa que al expresar la concentración de la solución en fracciones molares y si el sistema tiene dos componentes solamente es necesario especificar una fracción molar pues la otra queda definida automáticamente.

Para una solución con un número arbitrario, m , de componentes también se cumple que:

$$\sum_{i=1}^m \chi_i = 1 \quad (6)$$

11.2. Solubilidad

Al estudiar las soluciones es necesario explicar porqué una sustancia que se disuelve en un solvente no lo hace en otro. Por ejemplo, ¿porqué la sal común se disuelve en agua y no en benceno (sustancia orgánica que responde a la fórmula C_6H_6)?

La respuesta a esta pregunta se obtiene de la descripción del fenómeno de disolución y su vinculación con la estructura química del solvente y del soluto. Para esto analizaremos la disolución de un cristal de NaCl en agua. Los iones que se encuentran en la superficie del cristal interactúan con el agua y abandonan el sólido pasando a la solución donde son rodeados completamente por moléculas de agua. Se dice entonces, que el ion está *solvatado* y si el solvente es agua se dice que el ion está *hidratado*. Si la interacción del ion con las moléculas del solvente es muy fuerte, más moléculas del solvente se aproximan y estructuran alrededor del ion de manera que se forman varias capa de solvatación.

Como regla general esperamos que una sustancia sea soluble en otra cuando las fuerzas de interacción soluto-solvente sean de magnitud comparable con las soluto-soluto. Estas fuerzas de interacción varían en magnitud con la naturaleza de las moléculas tanto del solvente como del soluto. El agua, al poseer un momento dipolar alto, es capaz de interactuar con iones positivos y negativos con una gran eficiencia. En principio, una sal será soluble en cualquier solvente cuyas moléculas tengan momento dipolar, es decir, un *solvente polar*. Si las moléculas del solvente no presentan momento dipolar se dice que es un *solvente no polar*. Vinculada con el carácter polar de un solvente existe una regla que dice que: “semejante disuelve a semejante”. Esto significa que un solvente polar podrá disolver a toda sustancia que sea polar; de la misma forma un solvente no polar disolverá sustancias no polares. Esto explica porqué el aceite, líquido no polar, no es soluble en agua (solvente polar) y sí en benceno (solvente no polar).

Una dada cantidad de solvente puede disolver hasta una cantidad límite de soluto que se denomina *solubilidad* del soluto. La solubilidad depende de la naturaleza del soluto y del solvente y de la temperatura. Cuando una solución contiene la máxima

cantidad de soluto que puede contener a una dada temperatura, se dice que está *saturada*. Si a una solución saturada se le agrega más soluto se produce la *precipitación* o *cristalización* del soluto pues el solvente no tiene capacidad para retener más soluto. La solubilidad se expresa en general como masa de soluto por litro de solvente o como masa de soluto por cada 100 g de solvente.

La posibilidad de formar una solución saturada y luego provocar la precipitación del soluto constituye el fundamento de un proceso de purificación de sustancias muy utilizado en química denominado *purificación por recristalización*. Por lo general el sólido obtenido en un proceso determinado contiene cantidades variables de impurezas. Para separar las impurezas de la sustancia de interés se busca un solvente que cumpla con la condición de que, o bien el producto de interés sea mucho más soluble en él que las impurezas o viceversa. Supongamos que se da el primer caso y la sustancia que nos interesa sea mucho más soluble que las impurezas. En esta situación se disuelve el sólido en una cantidad adecuada de solvente como para formar una solución saturada. Las impurezas no se disolverán y por lo tanto se pueden separar por decantación. Luego se provoca la precipitación del soluto mediante alguno de varios mecanismos. El resultado es que el sólido obtenido es más puro que el de partida y si se repite el proceso varias veces se logra un grado de pureza elevado. Este método tiene un límite pues siempre algo de las impurezas se disolverán en el solvente y por lo tanto irán al nuevo sólido, de modo que un grado de pureza mayor debe lograrse por otro medio.

Hay varios mecanismos para lograr la precipitación del soluto desde una solución saturada. En primer término se puede formar la solución saturada a una determinada temperatura y luego enfriar la solución de manera que comienza la precipitación del soluto en exceso. Otra forma es el denominado *método de siembra* que consiste en colocar un cristal de la sustancia a cristalizar en la solución lo que provoca la cristalización lenta del resto del soluto. Por último, se puede permitir que el solvente se evapore de modo que la cantidad de soluto que puede contener disminuye y se produce la cristalización. El uso de uno u otro método depende de las condiciones de trabajo en que se aplica el método de recristalización.

11.3. Entalpía de disolución

Cuando una sustancia se disuelve en un solvente se produce un intercambio de calor con el exterior medido por la entalpía de disolución del soluto (ΔH_s). Se define a la *entalpía molar de disolución* como la cantidad de calor puesta en juego cuando se disuelve, a presión constante, un mol de sustancia para producir una solución diluida ($c \rightarrow 0$). Esta entalpía puede ser positiva (proceso endotérmico) o negativa (proceso exotérmico). En el primer caso se produce un enfriamiento de la solución pues la sustancia requiere calor para disolverse, mientras que en el segundo caso se produce un aumento de temperatura de la solución pues se libera energía durante el proceso.

En la *Tabla 11.3* se muestran algunos valores de entalpías de solución para algunas sustancias.

Sustancia	ΔH_s (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_s (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_s (kJ/mol)
LiCl	-37.0	AgF	-22.5	CaCl ₂	-81.3
LiBr	-48.8	MgCl ₂	-160.0	MgI ₂	-213.2
NaCl	+3.9	AlCl ₃	-329.0	K ₂ CO ₃	-30.9
KI	+20.3	CaCO ₃	-13.1	NH ₄ NO ₃	+25.7

Tabla 11.3: Entalpías de disolución de algunas sales.

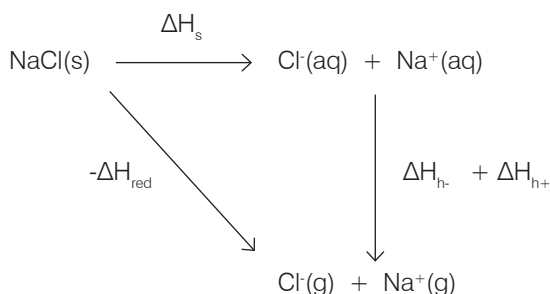
El conocimiento de las entalpías de disolución es importante para predecir la solubilidad de una sustancia. Recuerde que la espontaneidad del proceso está determinada por la variación de energía libre:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Como la variación de entropía, ΔS , es en la mayoría de los casos positiva el signo del cambio de entalpía, ΔH , tendrá importancia decisiva en la determinación del signo de la variación de energía libre.

Mediante un análisis termodinámico del proceso y utilizando datos termodinámicos tabulados para el soluto y solvente es posible determinar el ΔH_s para cualquier compuesto. Este método se basa en el uso de un ciclo de Born - Haber que, además de permitir el cálculo de la entalpía de disolución también permite poner en evidencia las variables que determinan la solubilidad de una sustancia en un dado solvente. A continuación desarrollamos un ejemplo que permite explicar este cálculo.

Si se desea estudiar la disolución de una sal como el cloruro de sodio es posible descomponer al proceso en dos etapas. La primera está representada por la reacción inversa a la formación del NaCl sólido, la que produce los iones que componen al sólido en fase gaseosa; la segunda etapa consiste en la hidratación de estos iones para formar la solución. El ciclo correspondiente se muestra a continuación:



De acuerdo a las leyes de la termoquímica es posible escribir:

$$\Delta H_s = -\Delta H_{\text{red}} + \Delta H_{\text{h}_-} + \Delta H_{\text{h}_+} \quad (8)$$

Donde ΔH_s es la entalpía de disolución del compuesto; ΔH_{red} es la energía de red; ΔH_{h_-} es la energía de hidratación de los iones negativos y ΔH_{h_+} es la energía de hidratación de los iones positivos.

En la Tabla 11.4 se muestran las entalpías de hidratación de algunos iones más comunes que corresponden al proceso general:



Ion	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
ΔH_{h} [kJ/mol]	-1130	-558	-444	-361	-510	-1435	-2003	-1657

Ion	Sr ²⁺	Al ³⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
ΔH_{h} [kJ/mol]	-1524	-2537	-483	-340	-309	-296

Tabla 11.4: Entalpías de hidratación para los iones más comunes.

Con los datos de la *Tabla 11.4* y las energías de red consignadas en la *Tabla 11.5* es posible calcular la entalpía molar de disolución del NaCl cuyo valor resulta, según la ecuación 8, +3 kJ/mol si se toma el valor de -787 kJ/mol para la energía de red del NaCl. Como puede observarse el proceso de disolución del cloruro de sodio es ligeramente endotérmico y por lo tanto, según la ecuación 7, es espontáneo.

La ecuación 8 indica que el proceso de disolución será endo o exotérmico dependiendo del balance entre las energías de hidratación y la energía de red. Siempre que la energía de red sea elevada y la energía de hidratación de los iones pequeña, es de esperar que el proceso de disolución sea endotérmico.

De todos modos debe señalarse que este cálculo puede no resultar muy preciso pues la diferencia entre la energía de red y la energía de hidratación es, en general, pequeña por lo que se está determinando una cantidad pequeña a partir de otras que son grandes sometiendo el cálculo a un error grande. Por ejemplo, si en el caso del NaCl la energía de red fuera un 1% menor (-780.2 kJ/mol, *ver Capítulo 9*, en lugar de -787 kJ/mol) el valor de la entalpía de disolución resultante sería -3.8 kJ/mol con lo que esta sal se disolvería exotérmicamente. El valor de energía de red usado en este

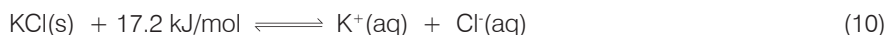
caso y que difiere en un 1% fue tomado de otra referencia bibliográfica lo que pone de manifiesto las dificultades de este cálculo.

Compuesto	$-\Delta H_{\text{red}}$	Compuesto	$-\Delta H_{\text{red}}$	Compuesto	$-\Delta H_{\text{red}}$	Compuesto	$-\Delta H_{\text{red}}$
LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	Lil	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	Nal	700
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887
BeCl ₂	3017	MgCl ₂	2524	CaCl ₂	2260	SrCl ₂	2153
MgF ₂	2961	CaBr ₂	1984	MgO	3850	SrO	3283
BaO	3114	MgS	3406	CaS	3119	BaS	2832

Tabla 11.5: Energías de red en kJ/mol para algunos compuestos.

11.4. Solubilidad y temperatura

Entre las variables que afectan a la solubilidad de una sustancia en un determinado solvente se mencionó la temperatura. La dependencia de la solubilidad con la temperatura está dada por el signo de la entalpía de disolución. Si el proceso es exotérmico, un aumento de la temperatura provocará una disminución de la solubilidad; mientras que en el caso contrario, el aumento de la temperatura producirá un aumento de la solubilidad. Este comportamiento puede racionalizarse también por aplicación del principio de Le Chatelier (*ver Capítulo 8*). Según este principio si la disolución se produce con liberación de calor, exotérmico, el suministrar calor al sistema producirá que éste reaccione oponiéndose a este cambio disminuyendo la solubilidad del soluto. En cambio, si la disolución es un proceso endotérmico, el suministro de calor al sistema producirá un aumento de la solubilidad. En términos de una ecuación química puede representarse el proceso, tomando como ejemplo el caso del cloruro de potasio, de la siguiente manera:



Al suministrar calor, el sistema tratará de consumirlo o disiparlo de alguna manera para que la temperatura no aumente. Este efecto lo logra “consumiendo” el calor entregado a través de la disolución de mayor cantidad de sal.

En la *Figura 11.1* se muestran las curvas de solubilidad para algunas sustancias que se disuelven endotérmicamente.

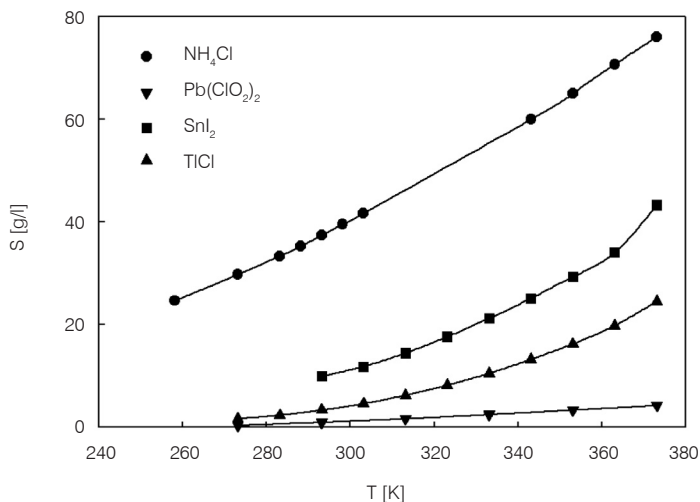


Figura 11.1: Solubilidad (S) en función de la temperatura para algunas sales.

Por ejemplo, el nitrato de amonio se disuelve endotérmicamente y por lo tanto su solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura, este hecho es fácilmente comprobable por el enfriamiento de la solución que se produce durante la disolución de la sal. Este fenómeno es utilizado en las denominadas “bolsas frías” que se utilizan para un primer tratamiento de lesiones en deportistas. La bolsa está formada por dos compartimentos separados, uno contiene el nitrato de amonio y el otro agua. Cuando se desea aplicar una compresa fría sobre la lesión, se tuerce la bolsa de manera de romper la división entre los compartimentos y producir la disolución de la sal. El resultado es que la bolsa se enfría tal como si fuera una bolsa de hielo.

La disolución exotérmica de una sal se utiliza para preparar comidas calientes sin necesidad de encender fuego. El recipiente que contiene la comida precocida tiene en el fondo dos recipientes, uno contiene agua y el otro una sal cuya disolución es fuertemente exotérmica. Cuando se desea calentar la comida se rompe la separación entre ambos contenedores y se produce la disolución con la correspondiente liberación de calor que es aprovechado en el calentamiento de la comida.

Otra aplicación de este tipo de fenómeno lo constituyen las bolsas de calentamiento instantáneo utilizadas para mantener calientes las manos de los esquiadores. Este sistema consiste en una bolsa que tiene dos compartimentos uno lleno con solución saturada de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y en el otro hay pequeños cristales de tiosulfato de sodio. Cuando se desea que la bolsa se caliente se presiona adecuadamente el compartimiento que contiene los cristales de manera que uno de ellos pase a la solución saturada. Debido al efecto de “siembra” realizado inmediatamente comienza la

cristalización que es fuertemente exotérmica. La bolsa es reutilizable mientras queden cristales en el depósito para realizar la siembra. Para regenerar la bolsa se la coloca en agua hirviendo de manera de lograr la disolución total del sólido.

Las curvas de la *Figura 11.1* corresponden a las condiciones de equilibrio para lograr una solución saturada distintas temperaturas. En cualquiera de ellas si la concentración de la solución se encuentra por encima de la curva se dice que la solución está *sobresaturada*. El fenómeno de sobresaturación corresponde a un estado de *equilibrio metaestable* lo que significa que cualquier perturbación del sistema producirá la precipitación del exceso de soluto. En muchos casos es suficiente raspar el fondo del recipiente con una varilla o agitar la solución para provocar la precipitación.

La *Figura 11.2* muestra la curva de solubilidad del cloruro de amonio como ejemplo que analizaremos.

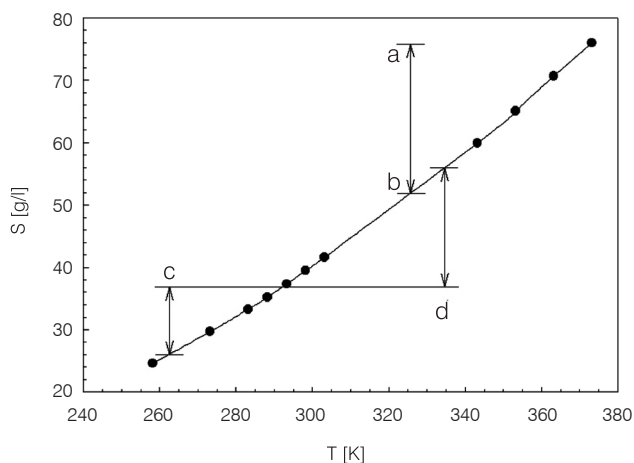


Figura 11.2: Curva de solubilidad del cloruro de amonio.

La solución cuya concentración corresponde al punto *a* está sobresaturada y cualquier perturbación produce la precipitación. La curva de la *Figura* permite calcular la cantidad de sal que precipita simplemente por diferencia entre la concentración de la solución en los puntos *a* y *b*. Para simplificar el análisis digamos que se tiene un litro de solución por lo que dicha diferencia corresponde aproximadamente a 24 g de sal. Esto significa que eventualmente precipitarán estos 24 g de sal para que la solución resultante esté saturada.

La *Figura 11.2* también muestra que una solución sobresaturada a una determinada temperatura, punto *c*, puede transformarse en una solución menos concentrada por aumento de la temperatura, por ejemplo hasta el punto *d*. En el punto *c* hay un exceso de unos 12 g/L de soluto mientras que en el punto *d*, la solución puede contener más soluto, aproximadamente unos 19 g/L antes de volver a la condición de saturación.

11.5. Solubilidad de gases en líquidos: Ley de Henry

En el caso de sólidos y líquidos la solubilidad se ve afectada fundamentalmente por la temperatura. En el caso de los gases además de la temperatura la presión ejerce una influencia marcada en la solubilidad.

Este efecto puede explicarse en términos del principio de Le Chatelier. De hecho, si se representa el proceso como una ecuación se puede escribir:



Si la presión del gas aumenta el sistema compensará dicho incremento disminuyendo la cantidad de gas permitiendo que se disuelva una mayor cantidad de éste. Este efecto es bien conocido por todos y forma parte de nuestra experiencia diaria. Cuando se abre una botella de una bebida gaseosa se produce un burbujeo que es producto de la disminución de solubilidad del gas (CO_2) disuelto en el líquido. Esto ocurre de esta forma pues al embotellar el producto se hace de modo tal que la presión en el interior de la botella sea mayor que la presión atmosférica de manera de favorecer la solubilidad del gas. Cuando se abre la botella, la presión disminuye hasta hacerse igual a la atmosférica y de acuerdo con la ecuación 11, el sistema reacciona tratando de aumentar la presión de la fase gaseosa para lo cual disminuye la solubilidad del gas. Del mismo modo “funcionan” los sifones de soda debido a que en el interior del sifón la presión del gas es mayor que la atmosférica, al permitir que el líquido escape del interior, el volumen libre para el gas aumenta y la solubilidad disminuye liberándose más gas que impulsa el agua por el tubo de salida.

En estos ejemplos también se pone de manifiesto la influencia de la temperatura sobre la solubilidad del gas dado que, como la experiencia diaria indica, si la botella de gaseosa está a temperatura ambiente, al destaparla se produce un burbujeo mucho más violento, con el consiguiente derrame del líquido, que si la botella está fría. Cuanto más fría esté la botella más lento será el desprendimiento del gas y menor la intensidad del burbujeo.

Estos hechos se pueden explicar en forma cuantitativa a través de la *Ley de Henry*. Esta ley indica que la concentración de un gas en una solución es directamente proporcional a la presión parcial del gas en equilibrio con la solución:

$$c_g = k_g p_g \quad [\text{mol/L}] \quad (12)$$

Donde c_g es la concentración del gas en la solución; k_g es la constante de Henry y p_g es la presión parcial del gas. La constante de Henry depende de la temperatura, del solvente y del gas y sus unidades son $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$.

La ley de Henry es válida en el caso en que el gas no reaccione con el solvente o lo haga parcialmente. Si la concentración de la solución es muy grande o la presión del gas es también grande se observan desviaciones del comportamiento experimental con respecto a lo predicho por la *ecuación 12*.

Por ejemplo, para el dióxido de carbono la constante de Henry, a 25° C, es $k = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ y para el nitrógeno a la misma temperatura es $k = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Se puede calcular por ejemplo, la solubilidad del CO_2 en una bebida gaseosa que en el momento de embotellarla se le aplica una presión de 4 atm de CO_2 . Según la ecuación 12 es:

$$c_g = k_g p_g = 3.1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L atm}} 4 \text{ atm} = 0.12 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.12 \text{ M} \quad (13)$$

Si la botella es abierta y suponiendo que la presión parcial de CO_2 en la atmósfera sea de $3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ y la temperatura es 25°C, la solubilidad predicha por la ecuación 12 es de $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Nótese que la disminución de la solubilidad es de varios órdenes de magnitud lo que explica el burbujeo violento al abrir una botella de gaseosa que está a temperatura ambiente.

11.6. Teoría de las disoluciones diluidas

Cuando se forma una solución las propiedades fisicoquímicas del sistema ya no son las del solvente puro ni las del soluto puro. En este punto estudiaremos las alteraciones producidas en algunas propiedades del solvente por la presencia de un soluto *no electrolito*, es decir, que no sufre disociación cuando se disuelve. En el próximo capítulo se explicará cómo tener en cuenta la disociación de un electrolito.

Las alteraciones que estudiaremos tienen en común la característica de no depender de la naturaleza del soluto sino de su concentración. A estas propiedades se las denomina *propiedades coligativas*.

11.6.1. Presión de vapor de las soluciones

Una propiedad fácilmente determinable es la presión de vapor de una solución. Para una solución de un soluto no disociado (no electrolito) y no volátil la presión de vapor de la solución es debida solamente al vapor del solvente. Recordamos que un soluto no volátil tiene una presión de vapor extremadamente baja de manera que se puede suponer que no se evapora.

Cuando se compara la presión de vapor de una solución con la del solvente puro siempre se encuentra que la presión de vapor de la solución es menor. Esta disminución de la presión de vapor puede explicarse en forma cualitativa con la ayuda del esquema de la *Figura 11.3*.

En un solvente puro la presión de vapor está determinada por el número de moléculas que teniendo una energía cinética mayor o igual a un cierto valor mínimo se encuentran en la superficie del líquido y pueden, por lo tanto, escapar a la fase gaseosa. Cuando se forma la solución el número de moléculas de solvente que se encuentran en la superficie disminuye pues hay moléculas del soluto que ocupan esas posiciones.

Por lo tanto la presión de vapor disminuye por una disminución en el número de moléculas de solvente que están en condiciones de pasar a la fase gaseosa. Este fenómeno se puede explicar teniendo en cuenta que el pasaje, de moléculas del solvente, de la solución a la fase gaseosa va acompañada de una disminución de la entropía pues disminuye el grado de desorden del sistema.

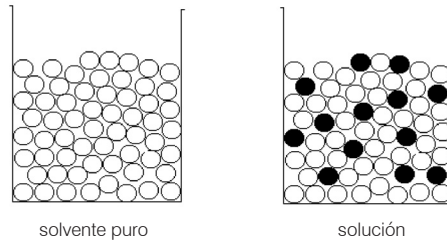


Figura 11.3: Esquemas del solvente puro y de una solución.

En la *Figura 11.4* se muestra el esquema de un experimento sencillo que pone de manifiesto que la presión de vapor de la solución siempre es menor que la del solvente puro a la misma temperatura.

En el experimento de la *Figura 11.4* se coloca en un balón el solvente puro y en el otro una solución de concentración conocida. Se conectan ambos balones a las ramas de un manómetro de mercurio, luego se hace vacío para eliminar el aire contenido en los balones y se aguarda a que el sistema llegue al equilibrio. La diferencia de la altura del mercurio en ambas ramas es directamente la diferencia de presión en la fase gaseosa de ambos balones, es decir de la presión de vapor del solvente y de la solución. Como la columna de mercurio en la rama conectada al balón que contiene el solvente puro está más baja se deduce que la presión de la fase gaseosa en ese balón es mayor que en el otro.

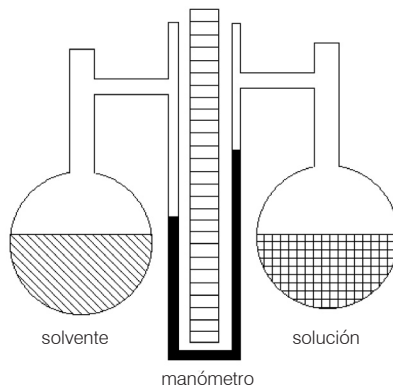


Figura 11.4: Comparación de la presión de vapor del solvente puro con una solución.

11.6.1.1. Ley de Raoult

La disminución de la presión de vapor de una solución con respecto a la del solvente puro es una propiedad coligativa pues depende solamente de la cantidad de soluto presente en la solución. La cuantificación del descenso de la presión de vapor cuando el soluto es un no electrolito no volátil está dada por la *Ley de Raoult* cuya expresión matemática es la siguiente:

$$p_{\text{solv}} = \chi_{\text{solv}} p_{\text{solv}}^{\circ} \quad (14)$$

donde p_{solv} es la presión de vapor del solvente en la solución; χ_{solv} es la fracción molar del solvente y p_{solv}° es la presión de vapor del solvente puro. De esta expresión se deduce que la presión de vapor de la solución siempre es menor que la del solvente puro. La ecuación 14 sirve de punto de partida para lograr una expresión equivalente un poco más útil. En efecto, si se escribe la diferencia de presión de vapor del solvente puro y la solución se tiene:

$$\Delta p_{\text{solv}} = p_{\text{solv}}^{\circ} - p_{\text{solv}} \quad (15)$$

Reemplazando la ecuación 14 de la Ley de Raoult en la expresión anterior, se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta p_{\text{solv}} &= p_{\text{solv}}^{\circ} - (\chi_{\text{solv}} p_{\text{solv}}^{\circ}) = \\ &= p_{\text{solv}}^{\circ} (1 - \chi_{\text{solv}}) \end{aligned} \quad (16)$$

Recordando que la solución tiene dos componentes, solvente y soluto, se puede escribir que la fracción molar del soluto, χ_{soluto} , está dada por:

$$\chi_{\text{soluto}} = 1 - \chi_{\text{solv}} \quad (17)$$

Reemplazando en la ecuación 16 se obtiene la expresión buscada.

$$\Delta p_{\text{solv}} = \chi_{\text{soluto}} p_{\text{solv}}^{\circ} \quad (18)$$

En la *Figura 11.5* se representa la Ley de Raoult para una solución acuosa.

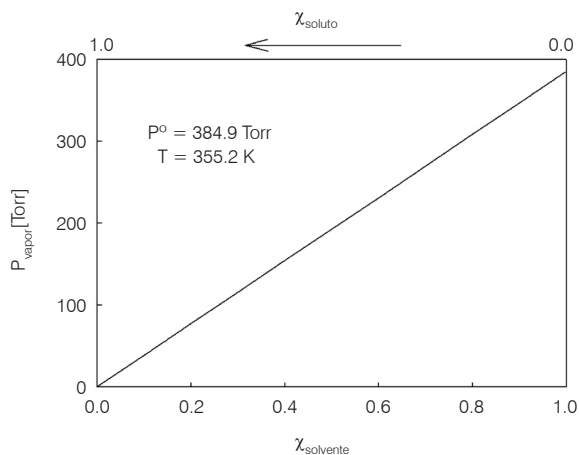


Figura 11.5: Representación de la Ley de Raoult para una solución acuosa de un soluto no volátil.

Otro ejemplo de aplicación de la Ley de Raoult se desarrolla a continuación. Suponga que se tiene una solución de sacarosa (azúcar de caña, peso molecular 342.30 g/mol) obtenida por disolución de 50.0 g de sacarosa en 117 g de agua. La temperatura de la solución es 298.2 K y la presión de vapor del agua a esta temperatura es 23.8 Torr. Lo primero que se debe calcular es la composición de la solución, es decir la fracción molar de cada componente. Para esto se determina el número de moles de cada componente.

$$\begin{aligned}
 18 \text{ g de H}_2\text{O} & \quad \text{_____} \quad 1 \text{ mol de H}_2\text{O} \\
 117 \text{ g de H}_2\text{O} & \quad \text{_____} \quad x = (117 \text{ g} \times 1 \text{ mol}) / 18 \text{ g} \\
 & \quad \quad \quad = 6.5 \text{ mol de H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 342.3 \text{ g de sacarosa} & \quad \text{_____} \quad 1 \text{ mol de sacarosa} \\
 50.0 \text{ g de sacarosa} & \quad \text{_____} \quad x = (50.0 \text{ g} \times 1 \text{ mol}) / 342.3 \text{ g} \\
 & \quad \quad \quad = 0.146 \text{ mol de sacarosa}
 \end{aligned}$$

Una vez que se conoce el número de moles de cada componente se pueden calcular las fracciones molares. En este caso solamente es necesario calcular la fracción molar del solvente, agua. El número total de moles es 6.646 moles y la fracción molar del solvente resulta ser 0.978. Finalmente aplicando la ecuación 14 resulta que la presión de vapor de la solución es 23.28 Torr.

Toda solución cuya presión de vapor puede predecirse mediante la Ley de Raoult se dice que es una *solución ideal*. Muchas soluciones no se comportan idealmente debido a las interacciones entre las moléculas del soluto y del solvente que no fueron consideradas en la formulación de la Ley de Raoult.

11.6.1.2. Soluciones de dos líquidos volátiles

A continuación se estudiarán las soluciones formadas por un solvente y soluto volátiles, es decir que ambos componentes contribuyen apreciablemente a la presión de vapor de la solución. Si las moléculas del soluto y del solvente son similares, las interacciones que experimentan son similares y por lo tanto cada componente se comportará como si fuera el único en el sistema. El comportamiento de estos sistemas puede ser deducido de la Ley de Raoult y cuanto más parecidas sean las moléculas de ambos componentes mejor será la descripción obtenida con esta ley.

Considere una solución formada por dos componentes volátiles, A y B. La presión de vapor de cada uno de ellos en la solución será proporcional a su fracción molar tal como lo establece la Ley de Raoult. En consecuencia se puede escribir:

$$p_A = \chi_A p_A^o \text{ y } p_B = \chi_B p_B^o \quad (19)$$

Según la Ley de Dalton de las presiones parciales, la presión total de la fase gaseosa será la suma de las presiones parciales de cada componente, por lo tanto vale que:

$$p_{\text{total}} = p_A + p_B \text{ o } p_{\text{total}} = \chi_A p_A^o + \chi_B p_B^o \quad (20)$$

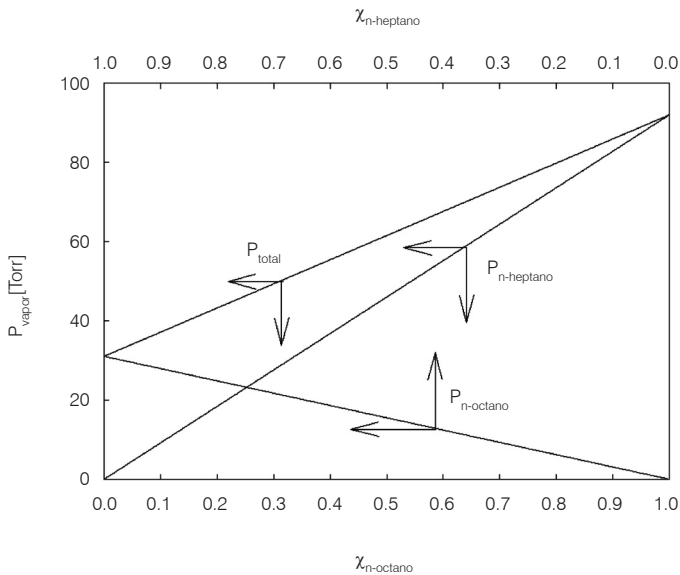


Figura 11.6: Representación de la Ley de Raoult para una mezcla de n-heptano y n-octano a 40°C. Las presiones de vapor de los componentes puros son 92.0 Torr y 31.0 Torr respectivamente.

En la *Figura 11.6* se muestra la representación de la presión de vapor de cada componente y la presión de vapor total de la solución calculada con la ecuación 20.

La ley de Raoult predice que la presión de vapor de la solución es la suma de las presiones parciales de cada componente por lo que la presión de vapor nunca será mayor que la presión de vapor del componente más volátil.

En general las soluciones no obedecen la ley de Raoult pues no son ideales, sin embargo hay casos en los que el comportamiento es razonablemente bien descrito por esta ley. En la *Figura 11.7* se muestra como ejemplo una mezcla de benceno y tetracloruro de carbono cuyo comportamiento es muy próximo al ideal.

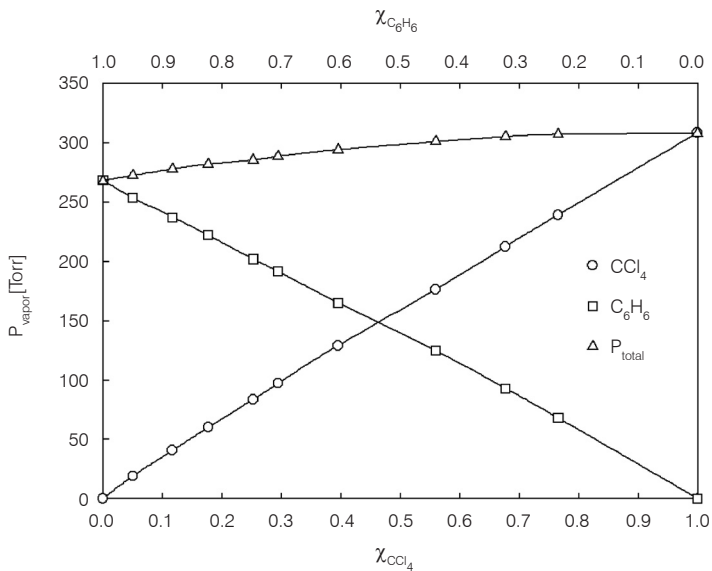


Figura 11.7: Presión de vapor de la solución y de cada componente para una mezcla de tetracloruro de carbono (CCl₄) y benceno (C₆H₆) a 50°C. Los puntos corresponden a resultados experimentales.

Puede observarse en la *Figura 11.7* el comportamiento de la solución es bastante aproximado al comportamiento ideal. Sin embargo, claramente se aprecia que la presión de vapor total no varía linealmente con la composición de la mezcla evidenciando una desviación del comportamiento ideal.

En la *Figura 11.8* se muestra como ejemplo la mezcla cloroformo - acetona en la que ambos componentes muestran desviaciones marcadas del comportamiento ideal. Dado que las presiones de vapor predichas por la ley de Raoult son siempre mayores que las reales se dice que este sistema muestra *desviaciones negativas*.

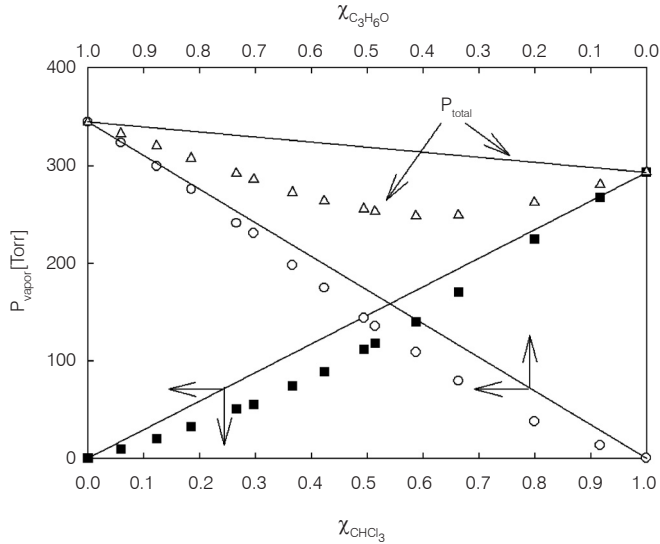


Figura 11.8: Desviaciones negativas con respecto al comportamiento ideal en la mezcla cloroformo (CHCl_3) - acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) a 35.2°C . Las líneas llenas muestran el comportamiento predicho por la ley de Raoult. Los puntos corresponden a resultados experimentales.

En la *Figura 11.9* se muestra otro ejemplo donde las desviaciones son positivas, es decir, las presiones reales son siempre mayores que las predichas por la ley de Raoult. La existencia de desviaciones con respecto al comportamiento ideal se explica si se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas del soluto y del solvente. Supongamos, por simplicidad, que la solución tiene dos componentes, el solvente A y el soluto B. El comportamiento de la solución estará determinado por la magnitud relativa de las interacciones entre las moléculas del solvente entre sí, A-A; las interacciones entre las moléculas del soluto entre sí, B-B, y las interacciones entre las moléculas del soluto y del solvente, A-B.

Si las interacciones A-A y B-B son mucho mayores que las interacciones A-B ambos componentes tienden a interactuar más con ellos mismos de modo que muestran una tendencia neta a separarse y la solución muestra una presión de vapor mayor que la predicha por la ley de Raoult, es decir se producen desviaciones positivas. Si la situación es que las interacciones A-B son mayores que las interacciones de cada componente por separado entonces ambas sustancias muestran una marcada tendencia a permanecer en la mezcla con lo que la presión de vapor de dicha mezcla es menor que la ideal produciéndose desviaciones negativas. En la *Tabla 11.6* se resumen estas ideas.

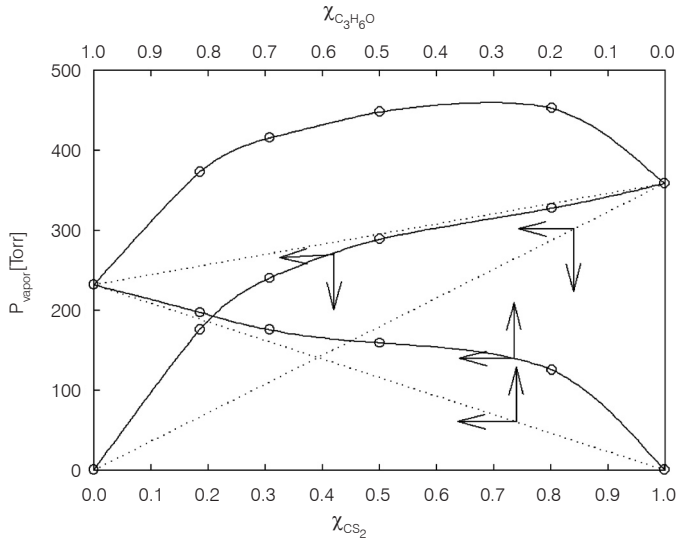


Figura 11.9: Desviaciones positivas con respecto al comportamiento ideal. Las líneas de puntos muestran el comportamiento predicho por la ley de Raoult. Los puntos y las líneas llenas corresponden a resultados experimentales.

Interacción relativa	Tipo de desviación.
$A-B < A-A$ y $B-B$	(+)
$A-B > A-A$ y $B-B$	(-)

Tabla 11.6: Origen de las desviaciones del comportamiento ideal en soluciones.

11.6.1.3. Curvas de equilibrio líquido-vapor: destilación

Resulta útil representar en un mismo diagrama la temperatura de ebullición de una mezcla en función de las composiciones de la fase gaseosa y del líquido en equilibrio. En la *Figura 11.10* se muestra un ejemplo de este tipo de diagramas para una mezcla de dos componentes, A y B, volátiles.

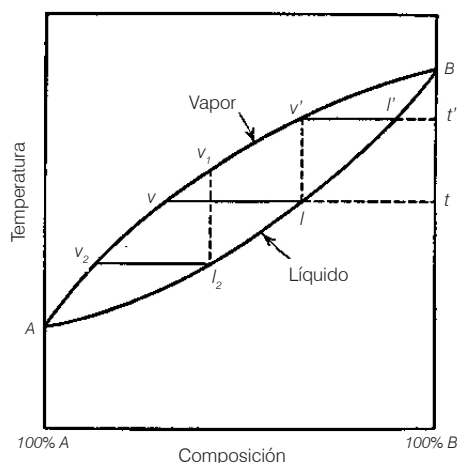


Figura 11.10: Diagrama de temperatura de ebullición en función de la composición del líquido y del vapor en equilibrio.

En este tipo de diagrama se representa en el eje de las ordenadas la temperatura de ebullición de una mezcla líquida cuya composición se representa en el eje de las abscisas. Superpuesta en el mismo gráfico se representa también la composición de la fase vapor. Cuando la composición de la mezcla es 100% A (extremo izquierdo) la temperatura de ebullición del líquido es la que corresponde al componente A puro y la composición de ambas fases, líquido y vapor, son iguales. En el otro extremo la composición corresponde al componente B puro y en consecuencia la temperatura de ebullición del líquido corresponde a la de B puro. Nuevamente la composición de ambas fases es la misma.

A temperaturas y composiciones de la mezcla que se encuentran por debajo de la curva inferior el sistema es un líquido y solamente hay una fase. En las condiciones que corresponden a puntos por encima de la curva superior también hay una sola fase que es el vapor. En la región determinada por ambas curvas el sistema está formado por las dos fases.

Este tipo de diagramas es también útil para explicar el proceso de *destilación* que se utiliza normalmente para separar líquidos de una mezcla.

Dado que el componente A es el más volátil (menor temperatura de ebullición), el vapor siempre será más rico en A. Cuando una mezcla de composición l hierve a la temperatura t , la composición del vapor estará dada por el punto v y dado que éste es más rico en el componente A, el líquido se hará más rico en el otro componente. Este cambio en la composición del líquido provoca un aumento en la temperatura de ebullición. Este hecho explica el aumento gradual de la temperatura de ebullición de una mezcla, observado durante la destilación. Si no se deja escapar el vapor formado y se mantiene el sistema en equilibrio, la composición del líquido pasará de l a l' y la del vapor de v a v' . Este cambio de composición provoca un aumento de la temperatura de ebullición de t a t' .

Durante una destilación este equilibrio no se produce pues el vapor es retirado del recipiente y en consecuencia la temperatura aumenta constantemente hasta alcanzar la temperatura de ebullición de B puro cuando no haya más del otro componente. Volviendo a la *Figura 11.10* observe que si el vapor de composición v_1 es condensado se obtiene un líquido cuya composición está dada por l_1 , el que a su vez estará en equilibrio con un vapor cuya composición es v_2 . Si ahora el vapor v_2 es condensado y vuelto a destilar la composición se irá aproximando cada vez más al 100% de A.

Es más o menos evidente que la destilación como ha sido descrita aquí no permite la separación completa de los dos componentes pues el vapor siempre contendrá ambos componentes. Este proceso es denominado *destilación simple* y es útil para separar líquidos que difieren mucho en sus temperaturas de ebullición. Cuando las temperaturas de ebullición de los líquidos que se desean separar no son muy diferentes se debe recurrir a una variante conocida como *destilación fraccionada*.

En la destilación simple, el vapor siempre es más rico en el componente más volátil; por lo tanto si el vapor formado es condensado, el líquido obtenido constituye una solución más rica en dicho componente que la solución original. Es posible entonces volver a destilar el líquido obtenido para producir a su vez un líquido que contenga menos cantidad del componente menos volátil. Si este proceso se repite un número grande de veces eventualmente se logra obtener un líquido cuya composición sea aproximadamente un 100% en el componente más volátil. Este proceso existe y es lo que se conoce como destilación fraccionada. Este tipo de destilación se realiza en una columna en cuyo interior hay dispositivos que permiten la condensación del vapor a medida que asciende por ella.

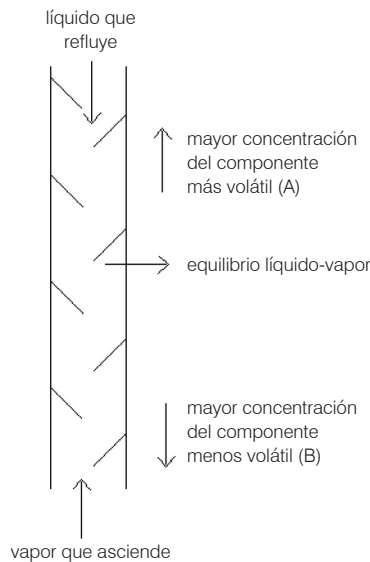


Figura 11.11.a: Esquema de una columna de destilación fraccionada.

En la *Figura 11.11.a* se muestra un esquema de una columna de destilación fraccionada. El líquido calentado, que proviene de un recipiente colocado en la parte inferior del equipo, se evapora y sus vapores suben por la columna. En las salientes de la columna se produce la condensación del vapor y se establece el equilibrio líquido-vapor. El líquido cae hacia abajo hasta encontrar una zona lo suficientemente caliente como para evaporarlo nuevamente. En cada punto de la columna se produce el equilibrio líquido-vapor y a medida que se asciende el líquido es cada vez más rico en el componente más volátil. Eventualmente, en la parte superior de la columna se tendrá solamente el componente más volátil. El esquema mostrado en la *Figura 11.11.a* no es el único tipo de columna fraccionadora, en la *Figura 11.11.b* se muestran otros tipos comúnmente utilizados. Es importante señalar que todos cumplen con la misma función y el principio de funcionamiento es el mismo en todos los casos.

A continuación se muestra un ejemplo numérico que explica lo que se acaba de ver. Supongamos que se tiene una mezcla de dos líquidos A y B y que la solución que forman es una solución ideal. Cuando la mezcla está en ebullición se cumple que:

$$P_{\text{atm}} = p_A + p_B \quad (21)$$

Supongamos que la solución tiene la siguiente composición:

$$A = 1 \text{ mol} \quad p_A^\circ = 1140 \text{ Torr} \quad (22)$$

$$B = 2 \text{ mol} \quad p_B^\circ = 570 \text{ Torr} \quad (23)$$

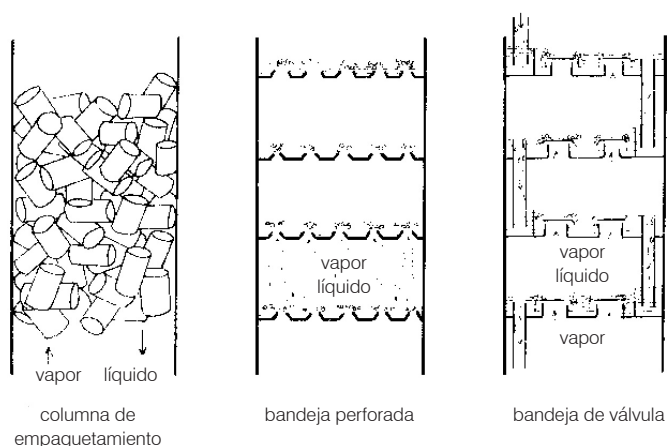


Figura 11.11.b: Esquemas de las secciones transversales de 3 tipos de columnas de fraccionamiento.

Las presiones parciales de cada componente están dadas por la ley de Raoult:

$$p_A = \chi_A p_A^\circ = 1/3 \times 1140 \text{ Torr} = 380 \text{ Torr} \quad (24)$$

$$p_B = \chi_B p_B^\circ = 2/3 \times 570 \text{ Torr} = 380 \text{ Torr} \quad (25)$$

y la presión total de la mezcla será:

$$p_T = p_A + p_B = 380 \text{ Torr} + 380 \text{ Torr} = 760 \text{ Torr} \quad (26)$$

Este resultado no es inesperado pues la mezcla está en ebullición y por lo tanto la presión de vapor debe igualar a la presión externa (en este caso la presión atmosférica). ¿Cuál es la composición de la fase gaseosa?

$$p_A = \chi_A p_T \text{ (en la fase gaseosa)} \quad (27)$$

Dado que $p_A = 380 \text{ Torr}$ y la $p_T = 760 \text{ Torr}$ resulta que $\chi_A = 0.5$.

11.6.1.4. Mezclas azeotrópicas

No todas las mezclas de líquidos se comportan como el ejemplo de la *Figura 11.10* sino que hay soluciones que presentan una temperatura de ebullición mínima y otras un punto de ebullición máximo. Las *Figuras 11.12* y *11.13* muestran ejemplos de estos comportamientos.

En el ejemplo de la *Figura 11.12* se observa que existe una composición, M, que es la misma para el líquido y el vapor. Esto significa que el sistema se comporta como si tuviera un solo componente y por lo tanto no es posible realizar una separación por destilación. A la solución cuya composición es M se la denomina *azeotrópo* y en este caso, como el punto de ebullición es el más bajo de todas las composiciones, se dice que los líquidos A y B forman una mezcla azeotrópica de mínima o un *azeótropo de mínima*.

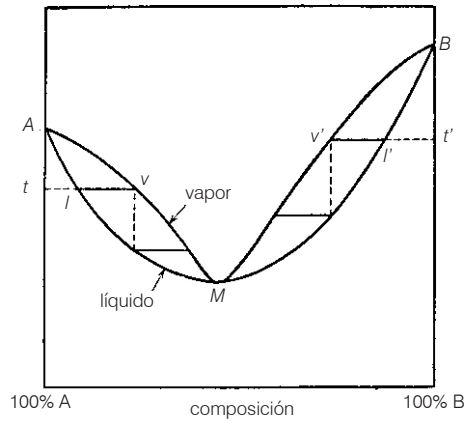


Figura 11.12: Diagrama de temperatura de ebullición en función de la composición para una mezcla con punto de ebullición mínimo.

En el ejemplo de la *Figura 11.13* ocurre lo mismo pero en esta vez la mezcla azeotrópica presenta una temperatura de ebullición que es mayor que cualquiera de la mezcla. A estos azeótropos se los denomina *azeótropo de máxima*.

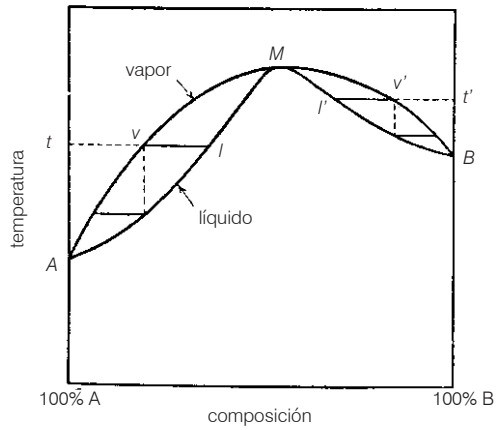


Figura 11.13: Diagrama de temperatura de ebullición en función de la composición para una mezcla con punto de ebullición máximo.

Si se analizan las curvas tal como se hizo en el caso de la *Figura 11.10* se descubre que en ninguno de estos casos será posible separar la mezcla. Lo único que se logra

es, en el caso del azeótropo de mínima es tener A o B más o menos puro hasta que la composición del azeótropo es alcanzada. A partir de ese punto solamente destila el azeótropo.

En el caso del azeótropo de máxima ocurre lo mismo lo único que la temperatura de la mezcla no aumentará más que la correspondiente al azeótropo mientras éste esté destilando.

Mezclas de acetato de etilo y agua; acetato de etilo y alcohol; ácido clorhídrico y agua forman azeótropos. Por esta razón, por ejemplo, el ácido clorhídrico concentrado que se utiliza en el laboratorio es el azeótropo que fue obtenido por destilación y que contiene aproximadamente un 20% de ácido clorhídrico.

Una forma de separar líquidos que forman un azeótropo consiste en evitar la formación del azeótropo. Para ello se debe incorporar una tercera sustancia que interactúe con alguno de los componentes más fuertemente de manera que no sea posible la formación del azeótropo. En este caso la destilación fraccionada permite obtener uno de los dos componentes con buen grado de pureza. En algunos casos el agregado de una sal logra lo que en el lenguaje químico se define como "romper" el azeótropo.

11.6.2. Aumento de la temperatura de ebullición

Una consecuencia directa de la disminución de la presión de vapor de una solución producida por la presencia de un soluto no volátil es la elevación de la temperatura de ebullición. Al disminuir la presión de vapor la tendencia de las moléculas a escapar de la solución es menor y por lo tanto se requiere una temperatura más alta para que la presión de vapor iguale a la presión externa.

En la *Figura 11.14* se muestra que la presión de vapor de la solución es sistemáticamente menor que la del agua pura. La primera consecuencia, tal como se dijo más arriba, es que la temperatura a la cual la solución hierve (T_g) es mayor que la que corresponde al solvente puro (T_o). Recuerde que se define la temperatura de ebullición normal de un líquido a la temperatura a la cual la presión de vapor iguala a la presión atmosférica (760 Torr).

Como en muchos casos es posible encontrar una explicación cuantitativa de este fenómeno mediante argumentos termodinámicos que expondremos a continuación. El tratamiento original de este problema, con el enfoque que se expondrá aquí, es debido a J. H. van't Hoff quién partiendo de la ecuación de Clausius-Clapeyron para la solución:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (28)$$

Donde P es la presión de vapor de la solución, ΔH_v es la entalpía de vaporización, T la temperatura absoluta y R la constante universal del gas ideal.

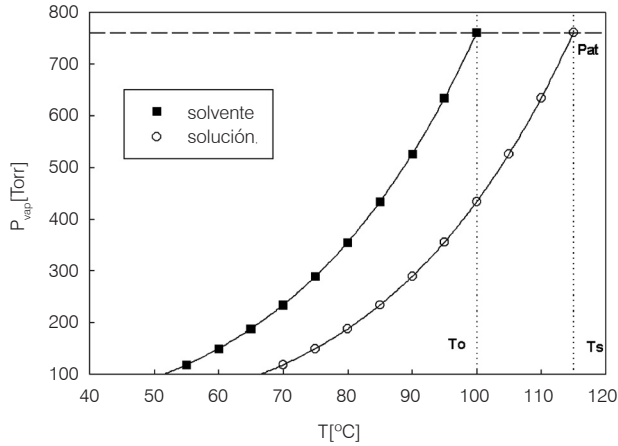


Figura 11.14: Presión de vapor del agua pura y de una solución.

Suponiendo que el ΔH_v es igual para la solución diluida que para el solvente puro integrando la ecuación 28 entre las temperaturas T_o y T_s de donde resulta:

$$\begin{aligned} \ln \frac{P}{p^o} &= -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_s} \right) = \\ &= -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_s - T_o}{T_s T_o} \right) = -\frac{\Delta H_v}{R} \frac{\Delta T_e}{T_s T_o} \end{aligned} \quad (29)$$

Donde $\Delta T_e = T_s - T_o$. Si la solución es diluida T_s y T_o no serán muy diferentes y se puede reemplazar el producto por T_o^2 . También, según la ley de Raoult el cociente de las presiones de vapor del solvente puro y de la solución es igual a la fracción molar del disolvente, χ_1 . La fracción molar del solvente está relacionada con la del soluto a través de la siguiente igualdad:

$$\chi_1 = 1 - \chi_2 \quad (30)$$

Por lo tanto, es posible transformar la ecuación 29 para obtener:

$$\ln (1 - \chi_2) = -\frac{\Delta H_v}{R} \frac{\Delta T_e}{T_s T_o^2} \quad (31)$$

Si la solución es diluida se puede aplicar la aproximación:

$$\ln (1 - \chi_2) \cong -\chi_2 \quad (32)$$

Reemplazando la aproximación de la ecuación 32 en la ecuación 31 se obtiene:

$$\chi_2 = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{\Delta T_e}{T_o^2} \quad (33)$$

Reordenando esta expresión se obtiene:

$$\Delta T_e = \frac{R T_o^2}{\Delta H_v} \chi_2 \quad (34)$$

Para la solución es diluida la fracción molar del soluto puede reemplazarse por la relación de masas y pesos moleculares de soluto y solvente:

$$\chi_2 = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2} \quad (35)$$

Donde w_1 y w_2 son las masas de solvente y soluto y M_1 y M_2 los respectivos pesos moleculares. Sabiendo que $\Delta H_v/M_1$ es el calor latente de vaporización por gramo de solvente se puede escribir la ecuación 34 de la siguiente forma, donde además se multiplica y divide por 1000:

$$\Delta T_e = \frac{R T_o^2}{1000 L_v} \frac{1000 w_2}{M_2 w_1} = K_e m \quad (36)$$

Donde m es la *molalidad* de la solución y K_e es la *constante ebulloscópica* cuyas unidades son $^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$. Esta constante es erróneamente asociada con el ascenso del punto de ebullición para una solución de molalidad unitaria pues una solución 1 molal no es lo suficientemente diluida como para que la ecuación 36 sea válida.

En la *Tabla 11.6* se muestran los valores de K_e para una serie de solventes obtenidos experimentalmente y se los compara con los calculados mediante la ecuación 36.

Solvente	Fórmula	K_e (calc) [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$]	K_e (exp) [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$]
Agua	H_2O	0.52	0.52
Acetona	CH_3COCH_3	1.73	1.70
Tetracloruro de carbono	CCl_4	5.02	5.00
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.19	1.20
Metanol	CH_3OH	0.83	0.80
Benceno	C_6H_6	2.60	2.70
Cloroformo	CH_3Cl	3.85	3.70
Eter etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	2.16	2.10

Tabla 11.6: Constantes de ascenso ebulloscópico [$^{\circ}\text{C}/\text{molal}$] para algunos solventes.

El estudio del ascenso de la temperatura de ebullición adquirió relevancia por constituir una forma para determinar el peso molecular del soluto con muy buena precisión tal como explicaremos más adelante en este capítulo.

11.6.2.1. Determinación de pesos moleculares

Todos los estudios experimentales demuestran que la ecuación 36 es válida para soluciones diluidas. Esta ecuación puede reordenarse para dar lugar a una expresión explícita para calcular el peso molecular del soluto.

$$M_2 = K_e \frac{1000 w_2}{\Delta T_e w_1} \quad [\text{g/mol}] \quad (37)$$

La ecuación 37 es la base del *método ebulloscópico* para determinar el peso molecular de sustancias disueltas (*ebulloscopia*). El método consiste en preparar una solución de la sustancia cuyo peso molecular se desea determinar y medir la elevación del punto de ebullición de la solución.

Para evitar errores se debe, por un lado, preparar la solución cuidadosamente, es decir, determinando con la mayor precisión posible los pesos del soluto y solvente utilizados. También, y para evitar otra fuente de error, se debe evitar la evaporación del soluto lo que se logra si el punto de ebullición de éste difiere en por lo menos 150°C con el punto de ebullición del solvente. Esta condición implica la selección del solvente basándose en la solubilidad del soluto y sus temperaturas de ebullición.

Existen varios métodos desarrollados para realizar este tipo de experimentos. En todos ellos se procura determinar la temperatura con la mayor precisión posible y mantener la presión externa constante. Recuerde que la presión externa afecta notoriamente a la temperatura de ebullición de un líquido.

11.6.3. Descenso del punto de congelación

Otra de las consecuencias de la disminución de la presión de vapor del solvente, provocada por el soluto, es el descenso de la temperatura de congelación. F. M. Raoult fue el primero en realizar un estudio sistemático del efecto de distintos solutos en los puntos de congelación de varios solventes. Su conclusión fue que soluciones diluidas, del mismo solvente, que contienen las mismas cantidades de distintos solutos disminuyen el punto de fusión en la misma cantidad. El área del conocimiento que se ocupa del estudio del congelamiento de soluciones se denomina *crioscopia*.

En la *Figura 11.15* se muestran las curvas de presión de vapor del solvente y de la solución en la región donde se produce la fusión del solvente. El punto de congelación del solvente puro que se encuentra en el punto A corresponde a la temperatura T_0 . En

este punto la curvas de presión de vapor del solvente líquido se encuentra con la del solvente sólido ya que en este punto ambas fases (líquido y sólido) están en equilibrio. De la misma manera, el punto de congelación de la solución, en el cual está en equilibrio con el solvente sólido puro, es B y la temperatura correspondiente es T. Por lo tanto el descenso del punto de congelación es $T_0 - T = \Delta T$.

El tratamiento cuantitativo del descenso del punto de fusión también fue realizado por van't Hoff que, al igual que para el ascenso del punto de ebullición, tomó como punto de partida la ecuación de Clausius-Clapeyron.

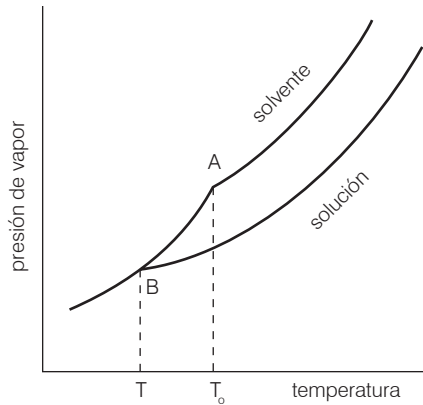


Figura 11.15: Curvas de presión de vapor para un solvente y la solución.

Si se supone que el vapor se comporta como el gas ideal y que el volumen que ocupa es muy grande con respecto al del sólido se obtiene para el equilibrio vapor - sólido a presión externa constante:

$$\frac{d \ln P_s}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (38)$$

Donde ΔH_s es la entalpía de sublimación. De la misma forma puede escribirse la ecuación correspondiente para el equilibrio líquido - vapor:

$$\frac{d \ln P_L}{dT} = \frac{\Delta H_L}{RT^2} \quad (39)$$

Donde ΔH_L es la entalpía de vaporización del líquido. Si se supone que la ecuación 39 es aplicable al líquido sobreenfriado entonces pueden aplicarse las ecuaciones 38 y 39 a la misma temperatura.

Combinando las ecuaciones 38 y 39 se obtiene:

$$\frac{d \ln \left(\frac{P_s}{P_L} \right)}{dT} = \frac{\Delta H_s - \Delta H_L}{R T^2} = \frac{\Delta H_f}{R T^2} \quad (40)$$

Donde ΔH_f es la entalpía de fusión del solvente. En el punto de congelación de la solución la presión de vapor del sólido será igual a la de la disolución (p_i) con la que está en equilibrio (punto B en la Figura 11.15). Por lo tanto, de la ecuación 40 se obtiene:

$$\frac{d \ln \left(\frac{P_i}{P_L} \right)}{dT} = \frac{\Delta H_f}{R T^2} \quad (41)$$

Como p_i es la presión de vapor de la solución y p_L la del líquido sobreenfriado a la misma temperatura, la relación p_i/p_L será igual a la fracción molar del solvente (ley de Raoult). Por lo tanto de la ecuación 41 se obtiene:

$$\frac{d \ln \chi_1}{dT} = \frac{\Delta H_f}{R T^2} \quad (42)$$

Si se integra la ecuación 42 suponiendo que la entalpía de fusión permanece constante, se obtiene:

$$d \ln \chi_1 = - \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_s} \right) \cong - \frac{\Delta H_f}{R} \frac{\Delta T_f}{T_o^2} \quad (43)$$

Donde ΔT_f reemplaza a $T_o - T_i$ ver ecuación 29, y dado que la solución es diluida se puede aproximar el $\ln \chi_1 \cong \ln(1 - \chi_2)$ y a su vez, como χ_2 es pequeña, $\ln(1 - \chi_2) \cong -\chi_2$. Con todas estas consideraciones de la ecuación 43 se obtiene:

$$\Delta T_f = \frac{R T_o^2}{\Delta H_f} \chi_2 \quad [^\circ\text{C}] \quad (44)$$

Finalmente, si se aplica la ecuación 35 y se realizan las mismas operaciones que para obtener las ecuaciones 36 y 37 se tiene:

$$\Delta T_f = \frac{R T_o^2}{1000 L_f} \frac{1000 w_2}{M_2 w_1} = K_f m \quad [^\circ\text{C}] \quad (45)$$

Donde L_f es el calor latente de fusión por gramo; m la molalidad de la solución y K_f la denominada constante crioscópica del solvente. Las consideraciones realizadas con respecto a la ecuación 36 se aplican a la ecuación 45. En la *Tabla 11.7* se muestran los valores de constantes crioscópicas para algunos solventes.

Solvente	Fórmula	K_f [°C/molal]
agua	H ₂ O	1.86
ácido acético	CH ₃ COOH	3.90
benceno	C ₆ H ₆	5.12
nitrobenceno	C ₆ H ₅ NO ₂	7.00
naftaleno	C ₁₀ H ₈	6.94
bromoformo	CH ₃ Br	14.3
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	20.1
fenol	C ₆ H ₅ OH	7.40

Tabla 11.7: Constantes de descenso crioscópico para algunos solventes.

Como ejemplo de uso de las ecuaciones 36 y 45 se pueden calcular las temperaturas de ebullición y fusión de una solución obtenida al disolver 100 g de etilenglicol (anticongelante) en 900 g de agua. Lo primero que debe calcularse para aplicar las ecuaciones 36 y 45 es la molalidad de la solución:

$$\text{molalidad} = \text{moles etilenglicol} / \text{kg de agua}$$

Como el peso molecular del etilenglicol (C₂H₆O₂) es 62 g/mol resulta que la concentración de la solución es 1.79 m. Aplicando las ecuaciones 36 y 45 con las constantes crioscópica y ebulloscópica del agua se obtiene:

$$\Delta T_e = 0.93^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad \Delta T_f = 3.33^\circ\text{C}$$

De donde resulta que la solución hierve a $100.0^\circ\text{C} + 0.93^\circ\text{C} = 100.93^\circ\text{C}$ y su punto de congelación es $0.0^\circ\text{C} - 3.33^\circ\text{C} = -3.33^\circ\text{C}$.

Debido al descenso del punto de fusión es que el mar no se congela cuando la temperatura está por debajo del punto de fusión del agua pura. En las mismas condiciones el agua de un lago se congela pues su contenido en sales es mucho menor y por lo tanto la temperatura de fusión se aproxima mucho a la del agua pura.

Otros ejemplos de usos de estas propiedades son comunes en las regiones frías donde se debe incorporar un anticongelante al agua de los radiadores de los motores para evitar su congelamiento. El anticongelante más utilizado es el etilenglicol que además de evitar el congelamiento aumenta la temperatura de ebullición permitiendo un aumento de la eficiencia del agua, como refrigerante cuando el motor opera en zonas de altas temperaturas.

Los caminos y calles se congelan en invierno y para mantenerlos libres de hielo se rocían con sales, en general cloruro de calcio (CaCl₂) que al disminuir el punto de fusión licua la capa de hielo y permite la circulación vehicular como si fuera un día de lluvia.

Otro ejemplo en que se puede utilizar cualquiera de estas propiedades es para determinar el peso molecular del soluto. Por ejemplo, las bolitas antipolillas se pueden hacer con alcanfor ($C_{10}H_{16}O$) o naftaleno ($C_{10}H_8$). Es posible determinar cuál de los dos compuestos fue utilizado en la fabricación de las bolitas mediante la determinación del aumento del punto de ebullición de una solución en alcohol etílico (C_2H_5OH) que con seguridad disuelve ambas sustancias. La temperatura de ebullición normal del alcohol etílico es 78.41°C y su $K_b = 1.22^\circ\text{C/molal}$. Suponga que se preparó una solución disolviendo 5 g de bolitas antipolillas en 100 g de alcohol etílico. El punto de ebullición de la solución resultó ser 78.9°C por lo tanto el $\Delta T_b = 0.49^\circ\text{C}$ y la molalidad de la solución debe ser, según la ecuación 36, 0.40 m. Esto significa que se disolvieron 0.04 moles de soluto de donde se obtiene que el peso molecular del soluto es aproximadamente 125 g/mol. Por lo tanto, se concluye que se utilizó el naftaleno para preparar las bolitas antipolillas. El mismo resultado se puede obtener por aplicación directa de la ecuación 37.

La *Figura 11.16* muestra la curva de presión de vapor de un solvente y una solución en todo el rango de temperaturas que muestra el ascenso del punto de ebullición y el descenso del punto de fusión de una solución.

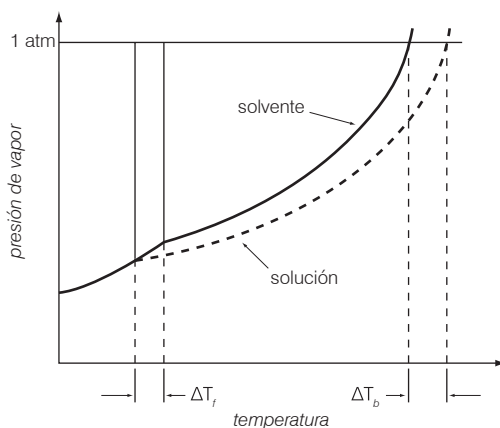


Figura 11.16: Curvas de presión de vapor de un solvente y una solución donde se muestran el ascenso del punto de ebullición, ΔT_b , y el descenso del punto de fusión, ΔT_f .

11.6.4. Osmosis y presión osmótica

Osmosis es el proceso por el cual las moléculas de un solvente pasan de una solución diluida a una más concentrada a través de una *membrana semipermeable* (membrana que sólo deja pasar las moléculas del solvente y no las del soluto).

Las moléculas del solvente pueden atravesar la membrana semipermeable en ambas direcciones sin embargo, la velocidad inicial de pasaje desde la solución concentrada es mayor hacia la solución más diluida. El sistema alcanzará el equilibrio cuando las concentraciones de ambas soluciones sean iguales.

Como la ósmosis es un fenómeno que también depende del número de partículas disueltas es otra propiedad coligativa, sin embargo, esta propiedad es de fundamental importancia en biología dado que las paredes de las células de los organismos vivos se comportan como membranas semipermeables de manera que muchos de los procesos de transporte de sustancias ocurren por este mecanismo.

En la *Figura 11.17* se muestra el esquema de una experiencia que muestra una analogía del efecto osmótico. En un recipiente cerrado se colocan dos vasos de precipitado cada uno conteniendo soluciones de distinta concentración. En el caso de nuestro ejemplo C_1 es menor que C_2 . Debido a que sólo las moléculas del solvente pueden evaporarse, la atmósfera interna del recipiente actúa como si fuera una membrana semipermeable permitiendo el pasaje de las moléculas del solvente. De hecho se verifica que se establece un flujo neto de moléculas de solvente desde la solución más diluida a la más concentrada. Este flujo continúa en forma diferencial hasta que las concentraciones de ambas soluciones sean iguales.

Una vez que se alcanza el equilibrio la presión de vapor de ambas soluciones se igualan y no se observa un flujo neto de solvente en ninguna dirección.

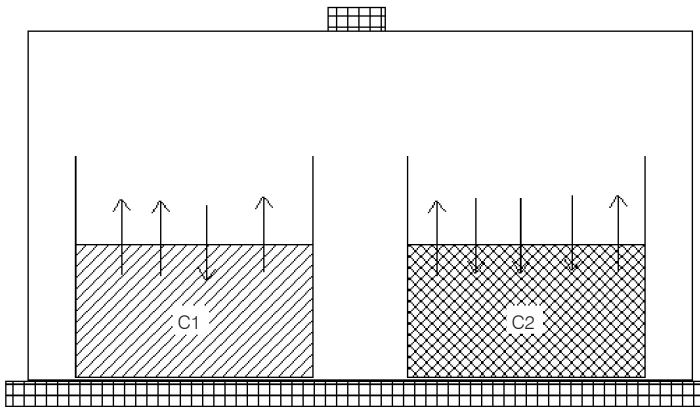


Figura 11.17: Evaporación y condensación diferencial de dos soluciones de concentraciones diferentes. La concentración C_1 es menor que C_2 .

La manifestación más directa del fenómeno de la ósmosis es la denominada *presión osmótica*. En la *Figura 11.18* se muestra el esquema de un dispositivo que pone de manifiesto la *presión osmótica* de una solución.

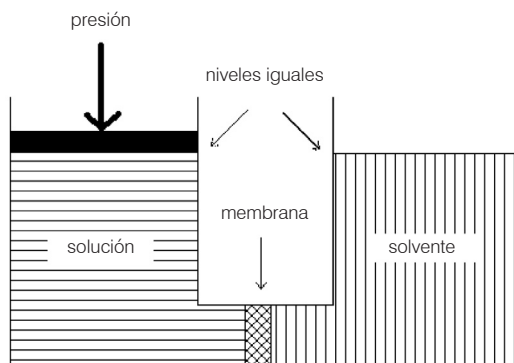


Figura 11.18: Esquema de un experimento para determinar la presión osmótica de una solución.

En este experimento las celdas que contienen un solvente puro y una solución se encuentran conectadas a través de una membrana semipermeable. El compartimiento que contiene la solución posee un pistón en la parte superior el que permite ejercer una presión determinada sobre la solución.

Si el sistema se deja evolucionar por sí solo las moléculas del solvente atraviesan la membrana hacia la solución para tratar de llegar al equilibrio igualando las concentraciones. De esta forma el nivel del líquido en el compartimiento de la solución sube pues aumenta el volumen. Para hacer que el nivel de líquido en ambos compartimientos sea el mismo se debe ejercer una presión con el pistón en el compartimiento de la solución. Cuando la presión es la adecuada el flujo de solvente cesa y los niveles se pueden igualar en ambos compartimientos. A la presión requerida para detener el flujo de solvente se la denomina presión osmótica de la solución.

Fue van't Hoff quién demostró por primera vez que la presión osmótica está vinculada con la concentración a través de ecuaciones similares a la del gas ideal. Se puede demostrar, tal como lo hizo van't Hoff, que la presión osmótica se puede calcular mediante la ecuación:

$$\Pi = \frac{n R T}{V} = M R T \quad (46)$$

Donde Π es la presión osmótica expresada en atmósferas, V el volumen de la solución en litros, n el número de moles de soluto, T la temperatura absoluta, R la

constante universal del gas ideal y M la concentración molar de la solución (número de moles por litro de solución).

El origen del fenómeno osmótico no está totalmente claro y existen varias teorías que intentan, con mayor o menor éxito, una explicación. Para soluciones diluidas la molaridad es aproximadamente igual a la molalidad por lo que a veces se escribe la ecuación 19 utilizando la concentración molar.

Una solución 1 molal de un no electrolito en agua a 273.2 K produce una presión osmótica de aproximadamente 22.4 atm. De todas las propiedades coligativas la presión osmótica es la más simple de medir con gran precisión debido a su magnitud. En la Tabla 11.8 se comparan los valores de las propiedades coligativas para una solución 1.25 m de sacarosa en agua de donde se desprende que es más simple la determinación de la presión osmótica.

Propiedad	Valor
Disminución de la presión de vapor	0.524 Torr
Ascenso del punto de ebullición	0.640 °C
Descenso del punto de fusión	2.32 °C
Presión osmótica	28.6 atm

Tabla 11.8: Comparación de los valores de las propiedades coligativas para una solución 1.25 m de sacarosa en agua.

Obviamente de todas las propiedades coligativas la de mayor magnitud es la presión osmótica y por eso se la prefiere para estudiar estos sistemas, en particular cuando las soluciones son muy diluidas. La determinación de pesos moleculares utilizando la medida de la presión osmótica es muy utilizada en el caso de sustancias muy costosas (se requiere muy poca sustancia para hacer una solución con presión osmótica fácilmente medible). También es muy útil cuando se desea determinar el peso molecular de sustancias con moléculas muy grandes.

Si se comparan dos soluciones y ambas tienen la misma presión osmótica se dice que son *isotónicas*. Si una tiene menor presión osmótica se dice que es *hipotónica* mientras que en el caso contrario se denomina solución *hipertónica*.

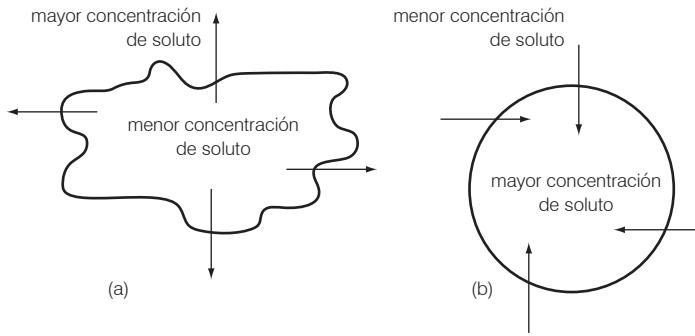


Figura 11.19: Efecto de soluciones salinas hipo e hipertónicas con respecto al fluido intracelular. a) crenación; b) hemólisis.

Antes se dijo que el fenómeno de ósmosis es importante en los organismos vivos. Por ejemplo, la pared celular de los glóbulos rojos de la sangre actúan como membranas semipermeables.

Si se colocan glóbulos rojos en una solución que es hipertónica con respecto a la solución del interior de la célula se produce un flujo de agua desde el interior de la célula hacia el exterior tal como se muestra en la *Figura 11.19*. Esto produce el efecto conocido como *crenación* de las células lo que significa que adquieren un aspecto dentado por disminución de su volumen. Si las células son colocadas en una solución hipotónica con respecto a la solución interna se produce el efecto contrario, es decir el ingreso de agua a la célula. Ahora, las células se hinchan por efecto del aumento de volumen llegando eventualmente a romper la pared celular. El proceso de ruptura de la pared celular se denomina *hemólisis*. Por estos motivos es importante cuando una persona requiere que se le suministren soluciones intravenosas éstas sean isotónicas con los fluidos intracelulares. Si esta precaución no es tenida en cuenta se puede producir la crenación o la hemólisis con graves consecuencias para la salud del paciente.

Otros ejemplos de los efectos de la ósmosis se encuentran en la experiencia de la vida diaria. Por ejemplo, un pepino puesto en una solución de salmuera se convierte en un "pickle" por efecto del flujo osmótico hacia fuera del pepino. Las personas que siguen una dieta muy rica en sal sufren de retención de líquidos en los espacios intercelulares y en los tejidos por efecto de la ósmosis. La hinchazón producida por esta causa, en los casos extremos, se denomina *edema*.

11.6.4.1. Ósmosis y purificación de agua y hemodiálisis

Dado que la ósmosis puede ser revertida, si se aplica una presión mayor que la presión osmótica (ver *Figura 11.18*), el flujo de solvente puede ser invertido. A este proceso se lo denomina *ósmosis inversa* y es utilizado para potabilizar agua de mar en lugares

donde el mar es la única fuente de agua. Existen plantas purificadoras de agua en el Golfo Pérsico que constituyen la única fuente de agua para las poblaciones de la zona y en otras partes del mundo donde se utilizan estas instalaciones para complementar el suministro de agua potable.

El sistema de ósmosis inversa funciona de la siguiente manera. Entre una solución acuosa salina y agua pura se coloca una membrana semipermeable. Si la solución salina es presurizada a una presión mayor que la presión osmótica se genera un flujo neto de moléculas de agua en la dirección del recipiente que contiene agua pura. Un esquema de este dispositivo se muestra en la *Figura 11.20* en los que la membrana usualmente está compuesta por fibras huecas de acetato de celulosa. Este método para purificar agua tiene varias ventajas entre las que se pueden mencionar su bajo costo, tecnología relativamente simple, y facilidad de operación.

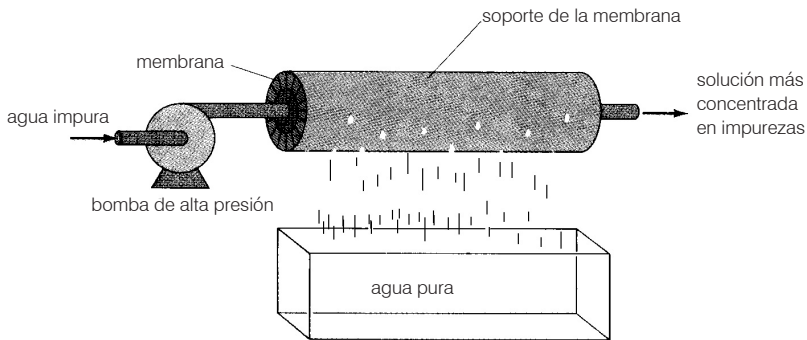


Figura 11.20: Esquema del proceso de ósmosis inversa para purificar agua.

En el organismo humano, los riñones entre las funciones que cumplen se encuentra la de remover de la sangre las sustancias tóxicas producidas durante el metabolismo (por ejemplo, creatinina, urea, ácido úrico, etc.). Esto debe llevarse a cabo sin que, al mismo tiempo, se eliminen sustancias necesarias para el organismo (por ejemplo, glucosa, electrolitos, aminoácidos, etc.). El proceso que se realiza en los riñones involucra la diálisis, un fenómeno en el cual la membrana permite el pasaje tanto del solvente como de ciertas moléculas, usualmente pequeñas, a través de ella. Una persona cuyos riñones han fallado puede ser sometida a un tratamiento en el cual esta función de los riñones es realizada por una máquina denominada *riñón artificial*. Un esquema de esta máquina se muestra en la *Figura 11.21*.

En el proceso denominado hemodiálisis la sangre del paciente es desviada del cuerpo a un riñón artificial donde pasa a través de una membrana semipermeable. El tamaño de poro de la membrana impide el pasaje de las células de la sangre. La membrana separa a la sangre de una solución isotónica de diálisis. Debido a que la concentración de las sustancias tóxicas es mayor del lado de la sangre, se establece un flujo neto de

estas sustancias hacia la solución de diálisis. Un paciente con una falla total de sus riñones puede requerir hasta cuatro sesiones de hemodiálisis por semana, cada una de unas 3 a 4 horas. La solución de diálisis es luego purificada por filtración, destilación y ósmosis inversa para luego poder ser utilizada nuevamente.

11.6.5. Propiedades coligativas de soluciones electrolíticas

Hasta el momento hemos realizado una descripción de las propiedades coligativas utilizando siempre solutos no electrolitos, es decir sustancias que no se disocian en la solución. A continuación estudiaremos estos fenómenos cuando el soluto se disocia como ocurre con las sales.

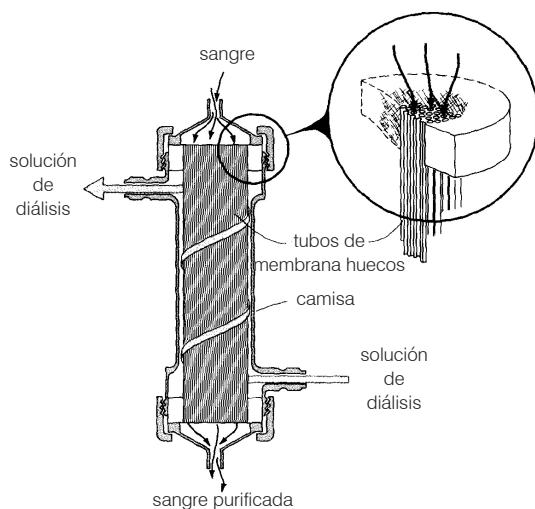


Figura 11.21: Esquema de un riñón artificial.

Dado que las propiedades coligativas dependen fundamentalmente del número de partículas disueltas es posible considerar que pueden corregirse las ecuaciones 36, 45 y 46 para tener en cuenta la disociación del soluto. En principio, si se conoce la forma en que un soluto se disocia basta con determinar el número de partículas que se originan y con él calcular la concentración de la solución. Por ejemplo, una solución de NaCl 1 m contiene en realidad 2 moles de partículas pues la sal se disocia en iones Cl^- y Na^+ . Por lo tanto, se podrían aplicar las ecuaciones mencionadas considerando la concentración total de partículas. En estas condiciones el $\Delta T_f = 2 \times 1.86 \text{ }^\circ\text{C} = 3.72 \text{ }^\circ\text{C}$ pues la concentración de partículas es 2 m. De la misma forma podría pensarse que una solución 1 m de CaCl_2 , que produce 3 partículas por cada molécula de sal disuelta produce un ΔT_f que debería ser $3 \times 1.86 \text{ }^\circ\text{C} = 5.58 \text{ }^\circ\text{C}$.

En estos casos, sin embargo, los valores observados experimentalmente son menores que los previstos por las ecuaciones indicadas debido a fenómenos de asociación que producen una disminución del número de partículas de soluto en el solvente. A medida que la concentración del soluto aumenta este efecto se hace cada vez más importante y las desviaciones son mayores.

La medida del grado de asociación de los iones en la solución está dada por el denominado *factor i de van't Hoff*. Van't Hoff definió el grado al cual un electrolito se comporta como si estuviera totalmente disociado de la siguiente manera:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{exp}}}{\Delta T_{\text{calc}}} \quad (47)$$

Donde con el subíndice “exp” se denomina a la propiedad determinada experimentalmente y con “calc” se indica el valor obtenido como si el soluto fuera un no electrolito. Indudablemente para un soluto que no se disocia, no electrolito, el factor *i* vale 1.

De la ecuación 47 se puede deducir que el factor *i* representa la concentración efectiva de la solución con respecto al número de partículas del soluto. El grado de asociación disminuye a medida que la concentración del soluto disminuye, con la disociación ocurre a la inversa. Por consiguiente, para una solución extremadamente diluida el número de partículas en la solución será el que corresponde a la disociación completa del soluto. En esta situación, que se denomina *dilución infinita* el factor *i* de van't Hoff toma valores bien definidos para cada soluto. Por ejemplo, el factor *i* para el KBr debería ser 2 y el del Na₂SO₄ debería ser 3. En la Tabla 11.9 se muestran los valores del factor *i* de van't Hoff para algunos solutos en concentraciones diferentes y el valor esperado a dilución infinita.

Solutos	Concentración [mol/kg]			i a dilución ∞
	0.1	0.01	0.001	
NaCl	1.87	1.94	1.97	2
KCl	1.85	1.94	1.98	2
K ₂ SO ₄	2.32	2.70	2.84	3
MgSO ₄	1.21	1.53	1.82	2

Tabla 11.9: Valores del factor *i* de van't Hoff para algunas soluciones.

La determinación de las propiedades coligativas junto con el análisis del factor *i* de van't Hoff permite estudiar el grado de disociación de un soluto en la solución a diferentes concentraciones. Por ejemplo, el factor *i* para el HCl en una solución diluida en tolueno es 1 mientras que en agua, a la misma concentración, es 2. Esto nos indica que el HCl en el tolueno no se disocia mientras que en el agua lo hace completamente.

Problemas y preguntas

11.1. Problemas resueltos

P-1. ¿Cuántos gramos de agua deberán utilizarse para disolver 150 g de cloruro de sodio de modo que resulte una solución cuya concentración sea del 20% P/P?

La concentración de una solución, expresada como porcentaje peso en peso, está dada por la expresión:

$$\%p/p = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{mas de solvente}} 100$$

En este problema la incógnita es la masa de solvente necesaria para obtener una solución de concentración determinada. Despejando de la expresión anterior la masa de solvente se obtiene:

$$\text{mas de solvente} = \text{masa de soluto} \left(\frac{100}{\%P / P} - 1 \right)$$

Reemplazando los valores numéricos dados se obtiene que se necesitan 600 g de agua para preparar la solución de concentración deseada.

P-2. Calcule la fracción molar del ácido sulfúrico en 100 g de solución al 20% P/P.

La fracción molar del ácido sulfúrico, χ_a , está dada por:

$$\chi_a = \frac{n_a}{n_a + n_{\text{solv}}}$$

donde n_a es el número de moles de ácido en la solución y n_{solv} es el número de moles de solvente, en este caso agua. Como la solución es al 20% P/P significa que por cada 100 g de solución hay 20 g de soluto, es decir, ácido y que los 80 g restantes son debidos al solvente. Por lo tanto se puede determinar el número de moles de cada componente utilizando las relaciones ya conocidas de donde resulta $n_a = 0.2$ mol y $n_{\text{solv}} = 4.44$ mol. Reemplazando estos resultados en la expresión anterior se obtiene que la fracción molar del ácido es $\chi_a = 0.043$.

P-3. ¿Cuál es la molalidad de una solución que se prepara disolviendo 29.22 g de NaCl en 100 mL de agua?

La molalidad de la solución está dada por:

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramo de solvente}}$$

Para obtener el resultado solicitado se deben determinar primero la masa de solvente y el número de moles de soluto. La masa de solvente es, considerando la densidad del agua como 1 kg/L, 0.1 kg. El número de moles de soluto resulta 0.5 moles. Reemplazando en la expresión anterior se obtiene $m = 5.0$ molal.

P-4. ¿Cuántos gramos de NaCl se necesitan para preparar 2000 mL de solución acuosa 0.2 M?

La molaridad, M, de la solución está dada por:

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litro de solución}}$$

Por lo tanto es necesario determinar el número de moles necesarios para obtener la solución requerida.

Si para obtener 1 L de una solución 0.2 M se requieren 0.2 moles de soluto, para obtener 2 L de una solución de la misma concentración se requieren 0.4 moles de soluto. Un mol de NaCl pesa 58.5 g por lo tanto, 0.4 moles pesarán $0.4 \times 58.5 \text{ g} = 23.4 \text{ g}$.

P-5. Calcular la molaridad de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) cuya densidad es 1.10 g/mL y contiene un 25% P/P de ácido.

En primer término se determina la cantidad de ácido sulfúrico presente, para ello se requiere conocer el peso de 1L de solución:

$$\text{Peso de 1 L de solución} = 1000 \text{ mL} \times 1.10 \text{ g/mL} = 1100 \text{ g}$$

Como la solución es 25% P/P se puede escribir:

$$\begin{aligned} \text{Si en 100 g de solución hay } & \underline{\hspace{2cm}} \text{ 25 g de ácido} \\ \text{en 1100 g de solución hay } & \underline{\hspace{2cm}} \times = 1100 \text{ g} \times 25 \text{ g de ácido} / 100 \text{ g} \\ & = 275 \text{ g de ácido} \end{aligned}$$

Al transformar la masa de ácido presente en número de moles se obtiene que hay 2.80 moles de ácido sulfúrico. Como estos 2.80 moles de ácido se encuentran en 1 L de solución la molaridad resulta ser 2.8 M.

P-6. ¿Qué volumen de una solución 10.0 M de NaOH se deben tomar para preparar 50 mL de una solución cuya concentración es 2.0 M?

Este tipo de problemas siempre se resuelve de la misma forma, en primer lugar se determina la cantidad de soluto necesaria para preparar la solución solicitada y luego se averigua en qué volumen de la solución original dicha cantidad está contenida. La solución final se obtiene tomando la cantidad determinada de solución original y agregando agua hasta llegar al volumen deseado.

Por lo tanto, calculamos la cantidad de NaOH requerida para obtener 50 mL de solución 2.0 M.

$$\begin{array}{l} \text{Si en 1000 mL de solución hay } \underline{\hspace{2cm}} \text{ 2 moles de NaOH} \\ \text{en 50 mL de solución hay } \underline{\hspace{2cm}} \text{ x = 50 mL x 2 moles / 1000 mL} \\ \hspace{15em} = 0.1 \text{ moles} \end{array}$$

Ahora se calcula en qué volumen de la solución original están contenidos 0.1 moles de NaOH:

$$\begin{array}{l} \text{Si 10.0 moles de NaOH están en } \underline{\hspace{2cm}} \text{ 1000 mL de solución} \\ \text{0.1 moles de NaOH estarán en } \underline{\hspace{2cm}} \text{ x = 0.1 moles x 1000 mL / 10.0 moles} \\ \hspace{15em} = 10 \text{ mL} \end{array}$$

Por lo tanto se deben tomar 10 mL de la solución original y agregarles 40 mL de agua para tener 50 mL de una solución 2.0 M de NaOH.

P-7. ¿Qué volumen de solución 4.0 M de NaOH se necesitan para neutralizar 20 mL de solución 3.0 M de HCl?

Este es un problema muy común en el laboratorio e implica utilizar conceptos de soluciones y de estequiometría. Para su resolución se debe escribir la ecuación balanceada que representa la reacción química que describe la neutralización:



El paso siguiente consiste en determinar, utilizando la estequiometría de la reacción, la cantidad de hidróxido de sodio necesaria para reaccionar completamente con los 20 mL de solución 3.0 M de ácido. Para ello es necesario calcular previamente la cantidad de ácido presente para lo cual se escribe:

$$\begin{array}{l} \text{Si en 1000 mL de solución hay } \underline{\hspace{2cm}} \text{ 3 moles de HCl} \\ \text{en 20 mL de solución habrá } \underline{\hspace{2cm}} \text{ x = 20 mL x 3 moles / 1000 mL} \\ \hspace{15em} = 0.06 \text{ moles de HCl} \end{array}$$

Según la estequiometría de la reacción:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de HCl reaccionan con } & \underline{\hspace{2cm}} 1 \text{ mol de NaOH} \\ 0.06 \text{ mol de HCl reaccionarán } & \underline{\hspace{2cm}} x = 0.06 \text{ mol HCl} \times 1 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol HCl} \\ & = 0.06 \text{ mol NaOH} \end{aligned}$$

A continuación se determina el volumen de solución de NaOH que contiene 0.06 moles de NaOH:

$$\begin{aligned} \text{Si 4 moles están en } & \underline{\hspace{2cm}} 1000 \text{ mL de solución} \\ 0.06 \text{ moles estarán en } & \underline{\hspace{2cm}} x = 0.06 \text{ mol} \times 1000 \text{ mL} / 4 \text{ moles} \\ & = 15 \text{ mL de solución} \end{aligned}$$

Por lo tanto, para neutralizar completamente la solución de HCl se requieren 15 mL de la solución de NaOH.

P-8. ¿Qué volumen de hidrógeno se puede liberar, medidos a 740 Torr y 27°C, a partir de 50 mL de HCl 0.2 M y cantidad en exceso de magnesio?

La reacción que describe el proceso es la siguiente:



En primer término se calcula la cantidad de ácido disponible dado que es el reactivo en defecto (note que en el enunciado se dice que se emplea magnesio en exceso). Para esto se escribe:

$$\begin{aligned} \text{Si en 1000 mL hay } & \underline{\hspace{2cm}} 0.2 \text{ mol de HCl} \\ \text{en 50 mL habrá } & \underline{\hspace{2cm}} x = 50 \text{ mL} \times 0.2 \text{ mol} / 1000 \text{ mL} \\ & = 0.01 \text{ mol} \end{aligned}$$

Ahora se calcula la cantidad de hidrógeno liberada con 0.01 moles de HCl:

$$\begin{aligned} \text{Si 2 moles de HCl liberan } & \underline{\hspace{2cm}} 1 \text{ mol de H}_2 \\ 0.01 \text{ mol de HCl liberarán } & \underline{\hspace{2cm}} x = 0.01 \text{ mol HCl} \times 1 \text{ mol H}_2 / 2 \text{ mol HCl} \\ & = 0.005 \text{ mol de H}_2 \end{aligned}$$

Suponiendo que el hidrógeno se comporta idealmente se puede utilizar la ecuación general de estado para calcular el volumen ocupado en las condiciones dadas en el enunciado:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Reemplazando los valores dados, previa transformación de las unidades, se obtiene $V = 0.126 \text{ L}$.

P-9. Un mol de azúcar ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) se agrega a 29 moles de agua a 25°C . Si la presión de vapor del agua pura a 25°C es 23.8 Torr determine la presión de vapor de la solución.

La presión de vapor de la solución, en este caso el soluto es no volátil, está dada por la ley de Raoult:

$$P_v = \chi_{\text{agua}} P_v^\circ$$

Para poder aplicar esta ecuación se debe, en primer término, calcular la fracción molar del agua en la mezcla la que resulta, utilizando los datos del enunciado, $\chi_{\text{agua}} = 0.966$. Por lo tanto la presión de vapor de la solución es $P_v = 22.99 \text{ Torr}$.

P-10. A 25°C la presión de vapor del agua pura es 23.8 Torr. Al disolver 10 g de un soluto no volátil en 180 g de agua se obtiene una solución cuya presión de vapor es 23.5 Torr. Determine el peso molecular del soluto.

Nuevamente se aplica la ley de Raoult:

$$P_v = \chi_{\text{agua}} P_v^\circ$$

De ella se puede despejar la fracción molar del agua y a su vez obtener la fracción molar del soluto:

$$\chi_{\text{agua}} = \frac{P_v}{P_v^\circ}$$

$$\chi_s = 1 - \chi_{\text{agua}}$$

Reemplazando los valores numéricos dados en las expresiones anteriores se obtiene $\chi_{\text{agua}} = 0.987$ y $\chi_s = 0.013$.

De la definición de fracción molar se puede obtener una expresión que permite el cálculo del peso molecular del soluto.

$$\chi_s = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{agua}}}$$

Despejando de esta expresión el número de moles de soluto, n_s , se obtiene:

$$n_s = \frac{\chi_s n_{\text{agua}}}{(1 - \chi_s)}$$

Finalmente, de la definición de número de moles se puede despejar el peso molecular del soluto que resulta:

$$M = \frac{m}{n}$$

Reemplazando los valores numéricos dados se obtienen los siguientes resultados:

$n_s = 0.131$ moles y para el peso molecular del soluto resulta 76.34 g/mol.

P-11. El peso molecular de un soluto es 180 g/mol. Calcular el punto de ebullición de una solución acuosa que contiene 20 g de soluto y 500 g de agua. $K_b = 0.51^\circ\text{C}/m$

La variación en la temperatura de ebullición del solvente está dada por:

$$\Delta T = K_b m$$

Como la solución contiene 20 g de soluto en 500 g de agua y se conocen los pesos moleculares de soluto y solvente, es posible calcular la molalidad de la solución utilizando la definición correspondiente. El resultado es $m = 0.222$ molal el que, reemplazado en la ecuación anterior produce un $\Delta T = 0.113^\circ\text{C}$. Dado que:

$$\Delta T = T_s - T^\circ$$

y despejando T_s se obtiene: $T_s = T^\circ + \Delta T = 100^\circ\text{C} + 0.113^\circ\text{C} = 100.113^\circ\text{C}$.

P-12. Calcular el punto de congelación de una solución acuosa de azúcar si la solución contiene 36 g de azúcar ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) disueltos en 500 g de agua. $K_f = 1.86^\circ\text{C}/m$

El descenso del punto de congelación de la solución, con respecto al solvente puro, está dado por:

$$\Delta T = K_f m$$

Por lo tanto, es necesario calcular la molalidad de la solución. Empleando la definición de molalidad y reemplazando los valores numéricos del enunciado se obtiene $m = 0.4$ molal. Reemplazando en la expresión anterior se obtiene $\Delta T = -0.744^\circ\text{C}$. Como $\Delta T = T_s - T^\circ$ resulta $T_s = 0^\circ\text{C} - 0.744^\circ\text{C} = -0.744^\circ\text{C}$.

P-13. Calcular la presión osmótica de una solución de 52.5 g de un azúcar cuya fórmula es $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ disueltos en 1 L de solución a 25°C .

La presión osmótica de la solución está dada por la expresión:

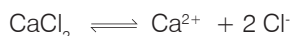
$$\pi V = n R T = \frac{m}{M} R T$$

Donde π es la presión osmótica, V el volumen, n el número de moles de soluto, R la constante universal del gas ideal, T la temperatura absoluta, m la masa de soluto y M su peso molecular.

Reemplazando los valores numéricos dados en el enunciado se obtiene $\pi = 3.75$ atm.

P-14. Determinar el punto de congelación de una solución de CaCl_2 0.2 m. $K_f = 1.86^\circ\text{C}/\text{m}$

En este caso, por tratarse de un electrolito debe aplicarse el factor i de van't Hoff para calcular el punto de congelación. La disociación de esta sal está dada por:



Dado que cada molécula de sal origina 3 iones al disociarse, es de esperar que para soluciones diluidas, el factor i tienda al valor 3. La expresión para calcular el descenso del punto de congelación toma la forma:

$$\Delta T = i K_f m$$

Reemplazando los valores numéricos dados se obtiene $T_s = -1.1^\circ\text{C}$.

11.2. Problemas propuestos

P-15. ¿Cuál es la concentración, expresada en % P/P, de una solución que contiene 20 g de K_2SO_4 disueltos en 130 g de solución?

Respuesta: 15.38 % P/P

P-16. Calcular la concentración molar de una solución que contiene 36 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en 500 mL de agua.

Respuesta: 0.39 m

P-17. Determine la molaridad de una solución de ácido perclórico (HClO_4) cuya densidad es 1.25 g/mL y su concentración es 35% P/P.

Respuesta: 4.36 M

P-18. Calcule el volumen de agua que debe añadirse a 200 mL de una solución de HCl 1.5 M para que su concentración final sea 0.3 M.

Respuesta: 800 mL

P-19. De una solución de Na_2SO_4 se toman 25 mL y se tratan con exceso de BaCl_2 . Si el BaSO_4 precipitado pesa 1.756 g determine la molaridad de la solución de Na_2SO_4 .

Respuesta: 0.301 M

P-20: ¿Qué volumen de solución de AgNO_3 0.93 M será necesario para precipitar como AgBr todo el ion bromuro contenido en 70 mL de solución 0.256 M de CaBr_2 ? La reacción química, sin balancear es: $\text{AgNO}_3 + \text{CaBr}_2 \rightarrow \text{AgBr} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Respuesta: 43.2 mL

P-21: ¿Qué volumen de solución 0.4 M de HCl se necesitan para neutralizar completamente 50 mL de solución 0.6 M de NaOH ?

Respuesta: 75 mL

P-22. Una solución formada por 3.24 g de un soluto no-electrolito y no volátil disueltos en 200 g de agua tiene una temperatura de ebullición de 100.13°C . ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

Respuesta: 64 g/mol.

P-23. El punto de congelación de una solución de 0.1 g de naftaleno en 10 g de benceno es 5.10°C . Determine el peso molecular del naftaleno. El punto de congelación del benceno puro es 5.50°C . K_f (benceno) = $5.10^\circ\text{C}/m$.

Respuesta: 128 g/mol

P-24. Cuando se disuelven 2.832 g de azufre en 50 mL de CS_2 (sulfuro de carbono) cuya densidad es 1.263 g/mL la solución hierve a una temperatura que es 0.411°C más alta que la temperatura de ebullición normal del sulfuro de carbono. ¿Cuál es la fórmula molecular del azufre? K_e (CS_2) = $2.34^\circ\text{C}/m$

Respuesta: S_8

P-25. La presión osmótica de una solución de una proteína en agua se determinó a 4°C . La muestra contiene 0.750 g de la proteína en 125 mL de agua y presenta una elevación en la presión osmótica de 2.6 Torr. Calcular el peso molecular de la proteína.

Respuesta: $4.0 \cdot 10^4$ g/mol.

P-26. ¿Cuál es la presión osmótica de una solución acuosa que contiene 75 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) disueltos en 250 g de agua a 27°C ?

Respuesta: 41.0 atm.

P-27.

a) Un sistema de preparación de soda suministra CO_2 a una presión de 3.0 atm. ¿Qué concentración (mol/L) de dióxido de carbono se tiene en solución en equilibrio con el gas?

Dato: a temperatura ambiente $K_H = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

b) El aire contiene 0.033 % (V/V) de CO_2 . Si se destapa la botella de soda, la solución ya no estará en equilibrio con el CO_2 (g) a 3.0 atm. Si el sistema evoluciona al principio rápidamente, ¿qué debería observar? ¿Es así realmente? ¿Cuál sería finalmente la concentración de la solución? (Observación: considere solamente dióxido de carbono disuelto).

Respuesta: a) 0,12 M; b) $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

P-28. Criticar la siguiente afirmación: A una dada temperatura, el volumen de un gas que se disuelve en una masa dada de agua es independiente de la presión del gas.

P-29. Si se disuelve 25 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en 300 g de agua a 21 °C. Calcular la presión de vapor de la solución resultante.

Respuesta: 0.02 atm.

P-30. La presión osmótica de la sangre es 7.65 atm a 37 °C. ¿Cuántos gramos de glucosa por litro de disolución debería usarse para una inyección intravenosa que tenga la misma presión osmótica que la sangre? ¿Y para una solución de cloruro de sodio?

Respuesta: 54.0 g de glucosa; 8.77 g de NaCl

P-31. Estime en la fig. 11.8 del capítulo 11, del libro Química General de Bottani, la presión de vapor a 35.2 °C de la acetona pura y del cloroformo puro. Suponiendo comportamiento ideal, calcule la presión de vapor de cada componente y la presión de vapor total para una solución con una fracción molar de cloroformo de 0.30. Se puede estimar en el gráfico que el resultado experimental para la presión total de vapor de la solución es de aproximadamente 280 mmHg. ¿Qué tipo de desviación presenta?

Respuesta: $P_{\text{acetona}} = 245 \text{ mm Hg}$ y $P_{\text{cloroformo}} = 90 \text{ mm Hg}$; $P_{\text{Total}} = 335 \text{ mm Hg}$; desviación negativa a la ley de Raoult.

Los protagonistas

Svante August Arrhenius (1859 - 1927)



Arrhenius, uno de los padres fundadores de la fisicoquímica, estudió química y física. Comenzó sus estudios en la Universidad de Upsala pero luego solicitó trabajar en la Real Academia Sueca de Ciencias en Estocolmo porque, según sus propios dichos, los profesores de química en Upsala eran rígidos y no inspiradores. Su tesis doctoral, que fue presentada en 1883, describía su trabajo experimental sobre la conductividad eléctrica de soluciones diluidas. Esta tesis también incluía una sección en la cual especulaba sobre lo que luego sería su teoría sobre los ácidos, bases y sales. Estas ideas estaban en contra de lo que opinaban Faraday y otros que consideraban que los iones solamente se podían producir en una solución por el pasaje de corriente eléctrica.

La tesis de Arrhenius fue recibida fríamente por las autoridades de la universidad y casi arruina sus proyectos de lograr una carrera académica. En ese tiempo, su teoría parecía increíble para muchos porque, entre otras razones, la solución de cloruro de sodio no mostraba ninguna de las características del cloro o del sodio y, además, los profesores que Arrhenius había evitado en sus estudios no estaban muy bien dispuestos en su favor.

Tuvo la buena idea de enviar copias de su tesis a muchos químicos de renombre mundial en-

tre los que estaban Ostwald y van't Hoff, quienes también serían considerados más tarde como los padres fundadores de la fisicoquímica. Ostwald le ofreció un puesto en la Universidad de Riga, Lituania, el que Arrhenius no pudo aceptar pues su padre se encontraba, en esos momentos, gravemente enfermo. Como alternativa obtuvo un puesto en Suecia y posteriormente una beca de la Academia Sueca para viajar y poder trabajar con Ostwald y van't Hoff.

Más tarde, desarrolló su teoría de la disociación electrolítica en términos cuantitativos y para difundirla escribió textos en los que también promovía el estudio de la fisicoquímica.

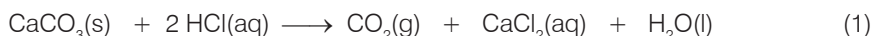
Arrhenius también aplicó sus conocimientos de fisicoquímica para el estudio de otros fenómenos tales como la meteorología, cosmología y bioquímica. En meteorología anticipó algunas especulaciones sobre el efecto invernadero provocado por el dióxido de carbono en la atmósfera.

A pesar de haber recibido innumerables ofertas para radicarse en otras universidades, en especial en norteamérica, donde dictó una serie grande de conferencias, Arrhenius siempre regresó a Estocolmo. En 1903 recibió el Premio Nobel de Química y en 1905 fue designado director del recientemente creado Instituto Nobel de Química Física.

Capítulo 12

Equilibrio químico y equilibrio de fases

Muchas reacciones químicas una vez que comienzan se detienen solamente cuando alguno de los reactivos se termina. Este tipo de reacciones a las que se suele denominar *reacciones completas* son en realidad la excepción en lugar del caso más general. Por ejemplo, la reacción entre el carbonato de calcio y el ácido clorhídrico, realizada en un recipiente abierto, es completa:

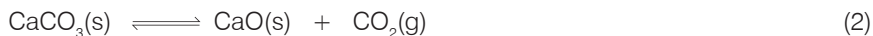


En este caso, la reacción continúa hasta que el carbonato de calcio o el ácido clorhídrico es consumido totalmente. Si ambos reactivos se encuentran en las proporciones estequiométricas el resultado final es que no queda nada de los reactivos al final de la reacción. Es decir, la transformación en productos ha sido completa, de aquí el nombre de este tipo de reacciones.

Otros ejemplos de este tipo de reacciones químicas se encuentran en general en reacciones de neutralización de ácidos y bases, ciertas descomposiciones, etc.

La mayoría de las reacciones químicas no responden a esta descripción sino que siempre es posible encontrar ciertas cantidades de reactivos y productos en la mezcla de reacción. Aún cuando se mezclen reactivos en las cantidades estequiométricas al cabo de un tiempo las concentraciones no varían con el tiempo y siempre habrá en la mezcla reactivos y productos. A este tipo de reacciones químicas se las denomina *reacciones reversibles*.

Como ejemplo de reacción reversible se puede mostrar la descomposición del carbonato de calcio:



Si esta reacción se lleva a cabo en un recipiente cerrado de modo que no se pierda el producto gaseoso (CO_2), se observa que la presión en el interior del recipiente comienza a aumentar hasta alcanzar cierto valor. Una vez llegado a dicho valor la presión se mantiene constante y si se analizan las fases presentes se encuentra que el sólido es una mezcla de carbonato y óxido de calcio y la fase gaseosa contiene dióxido de carbono. De no producirse ninguna perturbación el sistema permanece en esas condiciones indefinidamente.

En la reacción 1 se ha utilizado una flecha simple para señalar el paso de reactivos a productos, en cambio, en la reacción 2 se utiliza una flecha doble que indica que los reactivos se convierten en productos y éstos se convierten en reactivos. A la reacción que ocurre en el sentido de reactivos a productos se la denomina *reacción directa* y la que ocurre de productos a reactivos se la denomina *reacción inversa*.

Supongamos una reacción genérica del tipo:



Si se determinan las concentraciones de los reactivos y productos a medida que transcurre el tiempo se obtiene un gráfico como el que se muestra en la *Figura 12.1*.

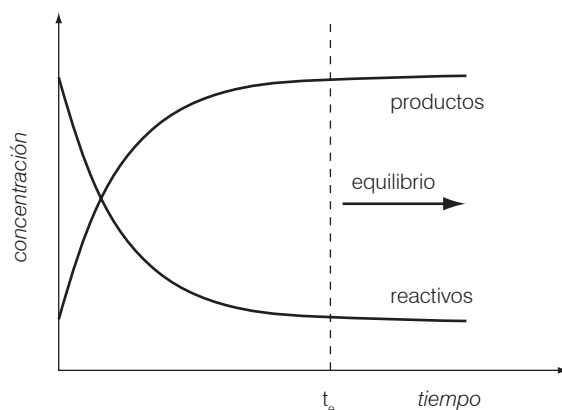


Figura 12.1: Variación de las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo para una reacción química reversible.

Cuando comienza la reacción la concentración de los productos comienza a aumentar y al mismo tiempo la de los reactivos disminuye. Sin embargo, a partir de un cierto momento, t_e , ya no se observan cambios y se dice que el sistema ha alcanzado el equilibrio. A partir de dicho momento el sistema permanece sin cambios aparentes en forma indefinida.

Se dice sin cambios aparentes pues en realidad lo que ocurre es que los productos se transforman en reactivos y los reactivos en productos a la misma velocidad (variación de la concentración por unidad de tiempo). La condición de equilibrio se alcanza cuando la velocidad de la reacción directa se iguala a la de la reacción inversa.

Esta condición de equilibrio se logra siempre sin importar el estado de partida. Por ejemplo, se puede llegar al equilibrio mezclando solamente los reactivos o los productos o también haciendo una mezcla arbitraria de reactivos y productos. Sin importar qué camino se escogió para formar el sistema éste alcanza el equilibrio en todos los casos. Este tipo de equilibrio ya ha sido estudiado en los equilibrios entre fases y recordamos que se los denomina *equilibrios dinámicos*.

Las características principales del equilibrio químico en un sistema cerrado a temperatura constante son:

- El comportamiento del sistema se explica cualitativamente mediante el principio de Le Chatelier.
- El sistema no sufre cambios visibles en su composición.

El sistema debe ser cerrado para que no se pierda ninguna de las especies que participan en dicho equilibrio. Si en el ejemplo de la reacción 2 el sistema fuera abierto el dióxido de carbono escaparía y la reacción no alcanzaría la condición de equilibrio y se detiene cuando todo el carbonato de calcio haya desaparecido y la fase sólida solamente contenga óxido de calcio.

El tratamiento cuantitativo del equilibrio químico debe hacerse sobre la base de argumentos termodinámicos.

12.1. Constante de equilibrio: deducción termodinámica

El tratamiento termodinámico más simple y directo del equilibrio químico fue desarrollado por van't Hoff y es el que seguiremos a continuación.

Sea una reacción química cualquiera entre gases como la mostrada en la reacción 3. Se supone que todas las especies participantes se comportan como el gas ideal.

Cuando el sistema está en equilibrio la concentración de cada componente puede determinarse a través de su presión parcial (p_i). Recordando que el sistema alcanza el equilibrio independientemente de las condiciones de partida es posible imaginar el siguiente proceso para formarlo. Suponga que se transfiere reversiblemente a cada reactivo y producto desde recipientes separados al recipiente en el cual se desea tener el sistema en equilibrio. Las presiones de cada gas en sus respectivos recipientes pueden ser cualquiera y la única condición a cumplir es que su presión, en el recipiente al que son transferidos sea la del equilibrio. Para cada uno de estos procesos el cambio de energía libre que los acompaña está dado por:

$$\Delta G_i = v_i R T \ln \left(\frac{p_i^e}{p_i'} \right) \quad (4)$$

donde ΔG_i es el cambio de energía libre producido al transferir v_i moles de un gas desde la presión p_i' a la presión p_i^e a temperatura constante. Si se realiza este proceso para todas las especies involucradas en la reacción 3 se tiene que el cambio total de energía libre, ΔG , será:

$$\Delta g = \sum_{i=1}^n \Delta G_i \quad (5)$$

El proceso de transferencia se realiza a temperatura constante y en forma reversible y los volúmenes de los recipientes son muy grandes de forma que la transferencia de una cierta cantidad de gas no altera mayormente su presión parcial. En consecuencia el cambio total de energía libre debe ser igual a cero ($\Delta G = 0$). Si se desarrolla la ecuación 5 en estas condiciones, para la reacción 3, se puede escribir:

$$0 = v_A R T \ln \left(\frac{p_A^e}{p_A'} \right) + v_B R T \ln \left(\frac{p_B^e}{p_B'} \right) + v_C R T \ln \left(\frac{p_C^e}{p_C'} \right) + v_D R T \ln \left(\frac{p_D^e}{p_D'} \right) \quad (6)$$

Si se reordena la ecuación 6 de manera de eliminar los logaritmos se obtiene:

$$1 = \left(\frac{p_A^e}{p_A'} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B^e}{p_B'} \right)^{v_B} \left(\frac{p_C^e}{p_C'} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D^e}{p_D'} \right)^{v_D} \quad (7)$$

Si ahora se agrupan por un lado todos los términos que corresponden al equilibrio (superíndices e) y por el otro a los de la condición arbitraria (superíndices ') se obtiene:

$$\frac{(p_C^e)^{v_C} (p_D^e)^{v_D}}{(p_A^e)^{v_A} (p_B^e)^{v_B}} = \frac{(p_C')^{v_C} (p_D')^{v_D}}{(p_A')^{v_A} (p_B')^{v_B}} = K_p \quad (8)$$

El resultado obtenido indica que el producto de las presiones parciales de los productos elevadas a los coeficientes estequiométricos dividido por el producto de las presiones parciales de los reactivos elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos es una constante. A esta constante se la denomina *constante de equilibrio* y el subíndice p indica que está expresada en términos de las presiones parciales de las especies participantes en el equilibrio.

De manera análoga puede obtenerse una expresión similar utilizando las concentraciones en lugar de las presiones parciales. La ecuación resultante es:

$$\frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} = K_c \quad (9)$$

donde c_i es la concentración de la especie i y v_i su correspondiente coeficiente estequiométrico. Esta constante de equilibrio, que en general tiene diferente valor numérico a la anterior, se distingue con el subíndice "c" para poner de manifiesto que está calculada en base a las concentraciones.

En general se simboliza a la concentración de una especie escribiendo su fórmula entre corchetes. La ecuación 9 se escribe entonces como:

$$\frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} = K_c \quad (10)$$

Indudablemente la inversa de la constante de equilibrio, en cualquiera de sus formas, es también una constante. Por convención se adoptó como constante de equilibrio la que coloca a los productos en el numerador y a los reactivos en el denominador. Ambas constantes están vinculadas desde el momento en que una es la inversa de la otra. Por ejemplo, consideremos la siguiente reacción:

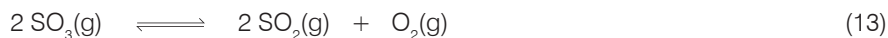


La constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = 0.15 \text{ M}^{-1} \quad (12)$$

Donde la concentración de la especie X se indica como [X]. Por convención todas las concentraciones se expresan en moles/L (M) de modo que, en general, es innecesario indicar las unidades de la constante de equilibrio. Si se utiliza la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, la unidad para las presiones siempre es la atmósfera.

Si se considera la reacción inversa a la 11, es decir:



Su constante de equilibrio será:

$$K'_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = 6.67 \text{ M} \quad (14)$$

Cuyo valor es, obviamente, el inverso del obtenido en la ecuación 12.

En la *Tabla 12.1* se muestran los valores de las concentraciones y de los cocientes de productos sobre reactivos para la reacción 11. Para distintas concentraciones iniciales de reactivos y productos se obtienen las concentraciones indicadas en la tabla una vez alcanzado el equilibrio a la misma temperatura. Se observa que los valores de la constante no son exactamente los mismos debido al error experimental en la determinación de las concentraciones. El valor promedio de la constante de equilibrio para esta reacción a 1000 K es 0.0413 mol/L.

[SO ₂]	[O ₂]	[SO ₃]	K _c
0.660	0.39	0.0840	0.0415
0.038	0.22	0.0036	0.0409
0.110	0.11	0.0075	0.0423
0.950	0.88	0.1800	0.0408
1.440	1.98	0.4100	0.0409

Tabla 12.1: Valor de la constante de equilibrio obtenido para distintas cantidades de reactivos y productos. Los datos corresponden a la reacción 11 a 1000 K y las concentraciones se expresan en mol/L.

La determinación de la constante de equilibrio de una reacción química permite realizar cálculos cuantitativos respecto de las concentraciones de todas las especies que participan en el equilibrio y es la única medida comparativa que permite estimar el grado de progreso de una reacción química. Cuando se describió el equilibrio al que llega una reacción química no se dijo nada respecto a las proporciones de reactivos y productos que quedan en estas condiciones.

Hay reacciones que parecen no ocurrir pues alcanzan el equilibrio para concentraciones muy bajas de los productos y viceversa. A veces, estas concentraciones (reactivos o productos) son tan bajas que escapan a los métodos convencionales de detección. La constante de equilibrio o mejor dicho, su valor, da una idea cualitativa y cuantitativa de la posición del equilibrio en una reacción química cualquiera. Consideremos como ejemplo el siguiente equilibrio químico:



La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} \quad (16)$$

y es $K = 4 \cdot 10^{31}$ a 300 K. Este valor tan grande de la constante de equilibrio indica que el denominador de la ecuación 16 es muy pequeño y el numerador muy grande. En términos químicos esto significa que la reacción 15 alcanza el equilibrio para concentraciones de HCl muy grandes y pequeñas cantidades de los reactivos, por lo tanto se dice que el equilibrio está desplazado hacia los productos o hacia la derecha. También nos indica que el hidrógeno y el cloro reaccionan casi totalmente para producir el cloruro de hidrógeno a esa temperatura.

Otro ejemplo es la reacción de disociación de la molécula de flúor:



La correspondiente expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{F}]^2}{[\text{F}_2]} \quad (18)$$

cuya constante de equilibrio a 500 K es $K = 7.3 \cdot 10^{-13}$ mol/L. Este valor tan pequeño de la constante de equilibrio indica que el equilibrio está desplazado hacia los reactivos, es decir que a 500 K la disociación del flúor es prácticamente despreciable.

El lector habrá notado el énfasis que hemos puesto en señalar las temperaturas a las que se han determinado los valores de constante de equilibrio mostrados como ejemplos. Esto se debe a que la constante de equilibrio para una reacción determinada solamente es función de la temperatura. Más adelante volveremos sobre este punto donde daremos una explicación detallada de la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura.

12.2. Relación entre K_c y K_p

Ambas formas de expresar la constante de equilibrio están vinculadas en los casos en que las especies involucradas sean gases. Sea la reacción entre gases:



La constante de equilibrio para esta reacción en términos de las concentraciones está dada por la siguiente expresión:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (20)$$

Para los gases, las concentraciones están relacionadas con las presiones parciales a través de las siguiente ecuaciones:

$$[A] = \frac{p_A}{RT} \quad [B] = \frac{p_B}{RT} \quad (21)$$

$$[C] = \frac{p_C}{RT} \quad [D] = \frac{p_D}{RT} \quad (22)$$

Si se reemplazan las ecuaciones 21 y 22 en la expresión de la constante de equilibrio, ecuación 20, se obtiene:

$$K_c = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \frac{(RT)^a (RT)^b}{(RT)^c (RT)^d} \quad (23)$$

Reordenando los términos y agrupando los factores RT en uno solo se obtiene:

$$K_c = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (RT)^{a+b-c-d} = K_p (RT)^{a+b-c-d} \quad (24)$$

La ecuación 24 muestra la relación existente entre las constantes de equilibrio expresadas en función de la concentración y de la presión. La ecuación 24 puede escribirse en forma más general para una reacción con cualquier número de reactivos y productos de la siguiente forma:

$$K_c = K_p (RT)^{\sum n_r - \sum n_p} \quad (25)$$

Donde n_r es el número de moles gaseosos de los reactivos y n_p es el número de moles gaseosos de los productos; ambos números definidos por la estequiometría de la reacción.

12.3. Variables que afectan al equilibrio químico

Antes de analizar las variables que afectan al equilibrio químico se deben hacer algunas aclaraciones respecto a la constante de equilibrio. En primer lugar las expresiones a las que hemos llegado antes son válidas para el caso de sistemas diluidos, es decir aquellos en que las concentraciones o las presiones parciales son bajas. La aproximación realizada para llegar a dichas ecuaciones consiste en reemplazar la verdadera medida de la cantidad de una especie en un sistema que es, desde el punto de vista termodinámico, la *actividad* de dicha especie (*ver Capítulo 10*). Recordemos que la actividad de una especie es proporcional a la concentración y la constante de proporcionalidad es el denominado factor de actividad. Cuando la concentración es baja ($c \rightarrow 0$), el factor de actividad tiende a valer uno y la concentración se hace igual a la actividad (*ver Capítulo 10*). Estas mismas expresiones son válidas para cualquier concentración o presión de las especies si se reemplazan las concentraciones por las respectivas actividades.

Este hecho trae otra consecuencia muy importante desde el punto de vista práctico y del cálculo que se pueda realizar con las constantes de equilibrio. Esta consecuencia radica en el hecho que las actividades, por definición, de especies puras como sólidos y líquidos son iguales a la unidad. Por este motivo no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Para aclarar este concepto analizaremos algunos ejemplos. Comenzamos con la descomposición del óxido de mercurio para producir oxígeno y mercurio:



Dado que el óxido de mercurio es un sólido puro su actividad se toma como uno, lo mismo sucede para el mercurio formado que está en estado líquido. Reemplazando actividades por concentración o presión resulta la constante de equilibrio para esta reacción:

$$K_c = [\text{O}_2] \quad \text{o} \quad K_p = P_{\text{O}_2} \quad (27)$$

El siguiente ejemplo muestra la descomposición del clorato de potasio para producir cloruro de potasio y oxígeno. Tanto el clorato de potasio como el cloruro son sólidos y ambos forman fases separadas puras por lo tanto, sus actividades son unitarias y no aparecen en la constante de equilibrio. La reacción química es la siguiente:



En este caso también la constante de equilibrio en cualquiera de sus formas es:

$$K_c = [\text{O}_2] \quad \text{y} \quad K_p = P_{\text{O}_2} \quad (29)$$

Lo mismo se aplica a las reacciones en las que el solvente aparece en la reacción, en general el agua. En estos casos la concentración del solvente no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

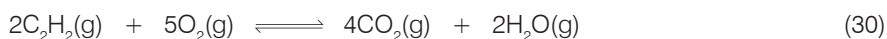
Antes de analizar las variables que afectan al equilibrio repetimos que la *constante de equilibrio, para sistemas diluidos, solamente es función de la temperatura* y que su valor no se altera por cualquiera de los cambios que describiremos a continuación.

Una vez que una reacción química ha llegado a la condición de equilibrio permanecerá de esta forma indefinidamente. Si se le aplica algún cambio desde el exterior, el sistema intentará compensar el cambio introducido tal como lo indica el principio de Le Chatelier. Recuerde que el equilibrio químico es un equilibrio dinámico y por lo tanto el principio de Le Chatelier se aplica en estos casos.

Las condiciones que analizaremos son:

- Cambios en la concentración de las distintas especies que participan en el equilibrio.
- Variaciones en la presión total y el volumen del sistema de reacción.
- Cambio de temperatura será tratado en el punto siguiente.

Para analizar los cambios producidos por alteraciones en las concentraciones tomemos como ejemplo la reacción de combustión del acetileno (C_2H_2):



Si se aumenta la concentración de, por ejemplo, el oxígeno en el sistema de reacción el equilibrio se verá perturbado y el sistema intentará contrarrestar dicho aumento. La forma más simple de lograrlo es consumiendo el exceso de oxígeno de modo que se produce más reacción y el equilibrio se desplaza hacia los productos. Lo mismo ocurre si se aumenta la concentración de acetileno. Siempre que se incrementa la concentración de uno de los reactivos el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Una disminución en la concentración de alguno de los reactivos produce el efecto contrario. En efecto, si se disminuye, por ejemplo, la concentración de acetileno, el sistema intentará compensar esta perturbación recombinando los productos para formar el acetileno perdido.

El mismo esquema de análisis (principio de Le Chatelier) se aplica a variaciones producidas en los productos. La importancia del conocimiento de cómo reacciona el sistema ante un cambio inducido del exterior radica en el hecho que permite alterar las condiciones para modificar la posición del equilibrio en una reacción dada.

Si el equilibrio de una reacción está muy desplazado hacia la izquierda, es decir que la cantidad de productos es muy pequeña y se retira del recipiente de reacción uno de los productos, el sistema tratará de contrarrestar el cambio desplazando el equilibrio hacia la derecha de modo que se obtendrá un rendimiento mayor que el naturalmente logrado si se deja que el sistema evolucione por sí solo.

Los cambios en concentraciones de especies afectan al equilibrio en sistemas diluidos si las mismas participan de él, es decir, si su concentración aparece en la constante de equilibrio. Por ejemplo, en la reacción 28 si se cambia la cantidad de clorato de potasio el equilibrio no se verá afectado.

Las variaciones producidas en la presión y el volumen producen efectos opuestos. Considere que un aumento de presión es equivalente a una disminución del volumen del sistema y viceversa.

Para explicar los efectos de cambios en la presión y el volumen analizaremos algunos ejemplos comenzando con la reacción de formación de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno.



La constante de equilibrio, en función de las presiones está dada por:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \quad (32)$$

Las presiones parciales de cada uno de los gases puede expresarse en función de las fracciones molares:

$$P_{\text{NH}_3} = \chi_{\text{NH}_3} P ; P_{\text{N}_2} = \chi_{\text{N}_2} P ; P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} P \quad (33)$$

Reemplazando estas expresiones en la ecuación 32 se obtiene:

$$K_p = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2 P^2}{\chi_{\text{N}_2} P \chi_{\text{H}_2}^3 P^3} = \left(\frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} \chi_{\text{H}_2}^3} \right) \frac{1}{P^2} \quad (34)$$

Si se aumenta la presión total, P , el término entre paréntesis debe aumentar para que la constante de equilibrio conserve su valor. Que el cociente de las fracciones molares aumente significa que la cantidad de amoníaco (NH_3) aumenta de donde se deduce que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Si la presión total disminuye, el término entre paréntesis debe ser menor lo que significa que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Esto quiere decir que disminuye la formación de amoníaco.

La misma conclusión puede lograrse si se observa la reacción química con más detenimiento utilizando el principio de Le Chatelier. Del lado de los reactivos se tienen 4 moles de gases mientras que del lado de los productos solamente hay 2. Un aumento de la presión será contrarrestado por el sistema disminuyendo el número de moles gaseosos, es decir, desplazando el equilibrio hacia la derecha. Como criterio general se puede enunciar que, cuando se aumenta la presión total del sistema el equilibrio se desplaza hacia donde haya menor número de moles gaseosos. El razonamiento inverso es también válido.

Los efectos de un cambio en el volumen del sistema se pueden analizar de la misma forma o simplemente teniendo en cuenta que la disminución del volumen es equivalente a un aumento de la presión y viceversa.

12.4. Influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio seguiremos el tratamiento de van't Hoff, considerando el equilibrio representado por la siguiente reacción química:



Admitiendo que todas las especies participantes son gases que muestran comportamiento ideal, y que con el subíndice "e" se distingue a las variables en equilibrio.

Cuando v_a moles de A pasan de una presión p_a al equilibrio representado por p_{ae} , la variación de energía libre será:

$$\Delta G_a = v_A R T \ln \left(\frac{p_{ae}}{p_a} \right) \quad (36)$$

De la misma manera podemos imaginar procesos similares para construir el sistema de equilibrio representado por la ecuación anterior. De esta manera la variación total de energía libre será:

$$\Delta G = \left\{ v_a R T \ln \left(\frac{p_{ae}}{p_a} \right) + v_b R T \ln \left(\frac{p_{be}}{p_b} \right) + \dots \right\} - \left\{ v_c R T \ln \left(\frac{p_{ce}}{p_c} \right) + v_d R T \ln \left(\frac{p_{de}}{p_d} \right) + \dots \right\} \quad (37)$$

Esta ecuación se puede escribir como:

$$-\Delta G = R T \ln \left[\frac{(p_{ce})^{v_c} (p_{de})^{v_d}}{(p_{ae})^{v_a} (p_{be})^{v_b}} \right] - R T \ln \left[\frac{(p_c)^{v_c} (p_d)^{v_d}}{(p_a)^{v_a} (p_b)^{v_b}} \right] \quad (38)$$

El primer término de la ecuación 38 es K_p y el segundo es de la misma forma pero para valores "arbitrarios de presiones", por lo tanto se puede escribir:

$$-\Delta G = R T \ln K_p - R T \sum_i v_i \ln p_i \quad (39)$$

Esta ecuación es la isoterma de reacción de Van't Hoff que vincula el cambio de energía libre de una reacción con la temperatura, la constante de equilibrio y las presiones parciales de las especies que participan en el equilibrio.

La ecuación 39 se puede escribir en términos de concentraciones resultando:

$$-\Delta G = R T \ln K_c - R T \sum_i v_i \ln c_i \quad (40)$$

Si el sistema se encuentra en el estado estándar (*ver Capítulo 10*) la ecuación de Van't Hoff toma la forma:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_p \quad (41)$$

Esta ecuación resulta útil para analizar el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura. En efecto, si se deriva la ecuación 41 respecto de la temperatura se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - R T \frac{d \ln K_p}{d \ln T} \quad (42)$$

Si se multiplica toda la ecuación por T y se reemplaza ΔG° por el valor dado en la ecuación 41, se obtiene:

$$T \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta G^\circ - RT^2 \frac{d \ln K_p}{d \ln T} \quad (43)$$

Utilizando la relación de Gibbs - Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (44)$$

Reemplazando la ecuación 44 en la 43 se obtiene que:

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (45)$$

Si el sistema está constituido por gases que se comportan idealmente se puede reemplazar ΔH° por ΔH en la ecuación 45 resultando entonces que:

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (46)$$

Esta ecuación suele ser erróneamente conocida como isocora de reacción. Sin embargo debemos recordar que ΔH es el calor de reacción a presión constante por lo que es preferible denominar esta ecuación como ecuación de van't Hoff.

Es posible encontrar una expresión similar para el caso en que la reacción se realice a volumen constante. Para ello recordamos que la relación entre K_p y K_c esta dada por la ecuación 25. Tomando logaritmos y reordenando la ecuación 25 resulta:

$$\ln K_p = \ln K_c + \Delta v \ln (RT) \quad (47)$$

Donde Δv = número de moles gaseosos de los productos - número de moles gaseosos de los reactivos. Note que esta definición es la opuesta a la utilizada en la ecuación 25, el objeto de esta inversión es evitar el signo negativo que habría que utilizar de mantener la definición anterior.

Derivando la ecuación 47 con respecto a la temperatura se obtiene:

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{d \ln K_c}{d T} + \frac{\Delta v}{T} \quad (48)$$

Reemplazando la expresión 46 en la 48 se obtiene:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\Delta v}{T} \quad (49)$$

Reordenando la ecuación 49 se obtiene:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta v}{T} = \frac{\Delta H - RT \Delta v}{RT^2} \quad (50)$$

Recordando que:

$$\Delta H - RT \Delta v = \Delta E \quad (51)$$

Finalmente se obtiene:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (52)$$

Recuerde que $RT\Delta v$ es el trabajo de expansión y que ΔE es el calor de reacción a volumen constante (ver *Capítulo 10*).

Las ecuaciones 46 y 52 determinan la variación de la constante de equilibrio ya sea que la reacción se realice a presión o a volumen constante. El signo de la variación de entalpía en un caso, y del cambio de energía interna en el otro, define si la constante de equilibrio aumenta o disminuye con la temperatura. Si el $\Delta H < 0$ a medida que aumenta la temperatura la constante disminuye lo que significa que el equilibrio se localiza más hacia la izquierda. Si $\Delta H > 0$ un aumento de la temperatura produce un aumento de la constante de equilibrio lo que se traduce en un desplazamiento hacia la derecha de la posición del equilibrio.

La *Tabla 12.2* muestra como ejemplo dos reacciones y los valores de la constante de equilibrio obtenidos a distintas temperaturas.

$2\text{NO}_{2(g)} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$		$\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(g)}$	
T[°C]	K_p [atm ⁻¹]	T[°C]	K_p [atm ⁻²]
100.0	$6.5 \cdot 10^{-2}$	400	100
25.0	7.13	500	0.16
		600	$3.1 \cdot 10^{-3}$
		700	$6.3 \cdot 10^{-5}$

Tabla 12.2: Constantes de equilibrio a distintas temperaturas.

12.5. Evolución del sistema hacia el equilibrio

En este punto consideramos un sistema que no se encuentra en el equilibrio para estudiar cómo evoluciona hacia él. La variación de energía libre de la reacción química también indica la forma en que el sistema evoluciona hacia el equilibrio. Definimos el *cociente de reacción* como el cociente del producto de las concentraciones de los

productos elevadas a sus coeficientes estequiométricos dividido el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a los coeficientes estequiométricos que les corresponden. Para una reacción cualquiera:



el cociente de reacción, Q, toma la forma:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (54)$$

Note que en el cociente de reacción Q las *concentraciones no son las del equilibrio*. Si se comparan los valores numéricos de Q y K, para cualquier situación, se pueden dar tres casos posibles. Si $Q < K$ o $Q > K$ el sistema no está en el equilibrio y si $Q = K$ el sistema está en equilibrio.

De las ecuaciones 3, 4 y 5 se puede obtener en forma directa que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (55)$$

y como

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (56)$$

se tiene que:

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K \quad (57)$$

La ecuación 56 indica que si la reacción es espontánea, $\Delta G^\circ < 0$, K debe necesariamente ser mayor que uno lo que significa que el equilibrio está desplazado hacia los productos. Si la reacción no es espontánea, $\Delta G^\circ > 0$, significa que K debe ser menor que uno lo que equivale a que el equilibrio está desplazado hacia los reactivos.

En la *Figura 12.2* se representa la energía libre de los reactivos y de los productos y el cambio hipotético entre estos dos estados (reactivos y productos). La reacción es espontánea según indica el valor de ΔG° . Este gráfico muestra también la situación de equilibrio en la cual $Q = K$ y las formas en que el sistema se aproxima al equilibrio. Si las condiciones de partida son tales que $Q < K$ significa que se parte de un estado en el cual la concentración de los reactivos es mayor que la corresponde al equilibrio, el sistema se aproxima desde los reactivos al equilibrio (de izquierda a derecha en la *Figura 12.2*). Si la situación inicial es tal que $Q > K$ lo que significa que la concentración de productos es mayor que la correspondiente al equilibrio, el sistema evolucionará hacia el equilibrio desde la derecha hacia la izquierda (de productos hacia reactivos).

Un detalle interesante de la *Figura 12.2* es que si bien los productos son más estables que los reactivos (tienen una energía libre menor) hay una mezcla que es mucho más estable que el conjunto de reactivos o de productos. Esta mezcla es la que corresponde al equilibrio.

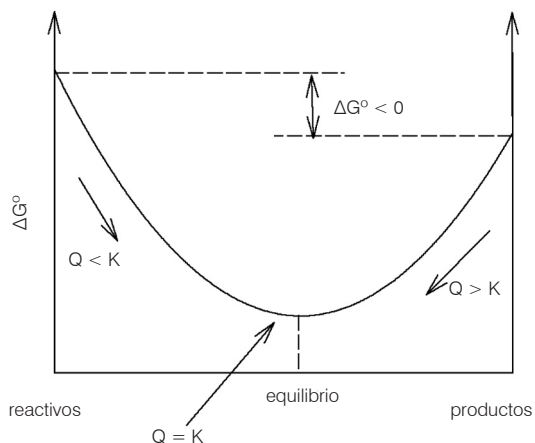


Figura 12.2: Esquema de la variación de energía libre para una reacción espontánea.

12.6. Equilibrio de fases: Ley de reparto

La ley de reparto es también conocida como ley de distribución debido a que cuantifica el equilibrio producido cuando un soluto se disuelve en dos líquidos que no se mezclan (inmiscibles). Es importante señalar que el fenómeno analizado es la disolución del soluto y que éste no debe reaccionar con ninguno de los solventes.

Cuando se tiene un sistema formado por dos líquidos inmiscibles y se agrega un soluto, este último se distribuye en ambos líquidos. La relación de concentraciones entre ambas fases es, a una temperatura dada, constante independientemente de la cantidad de soluto agregado. En la *Figura 12.3* se muestra un esquema del sistema, abierto, para el caso en que los líquidos son agua y tetracloruro de carbono y el soluto es yodo.

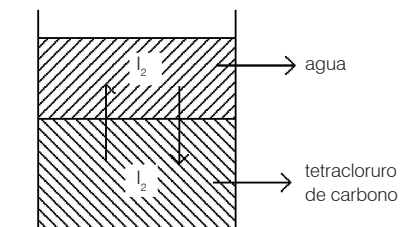


Figura 12.3: Esquema de un sistema formado por dos líquidos inmiscibles y un soluto.

En términos matemáticos esta ley toma la forma siguiente:

$$\frac{c_I}{c_{II}} = K \quad (58)$$

Donde c_I y c_{II} son las concentraciones del soluto en el solvente I y II. La constante K es constante a temperatura constante y recibe el nombre de *coeficiente de reparto*. Esta ley, tal como está expresada aquí resulta ser una aproximación válida para soluciones diluidas. La aplicación de la regla de las fases a este sistema que tiene tres componentes y dos fases (el vapor no está en equilibrio pues el recipiente está abierto) da como resultado que el sistema tiene tres grados de libertad. Uno de los grados de libertad es la presión atmosférica, otro es la temperatura por lo que queda solamente uno para definir la composición del sistema. Si se conoce la concentración del soluto en uno de los líquidos, la concentración en el otro líquido queda fija de acuerdo con la ley de reparto.

Esta ley puede deducirse muy fácilmente a partir del cálculo del potencial químico del soluto en ambos solventes y recordando que, en un sistema en equilibrio, el potencial químico de una especie es el mismo en todas las fases que están en equilibrio. El potencial químico se define como:

$$\mu_I = \mu_I^\circ + RT \ln a_I \quad (59)$$

donde μ_I es el potencial químico del soluto en el solvente I, μ_I° es el potencial químico estándar para dicho soluto en el mismo solvente y a_I es la actividad del soluto en la solución. Para el soluto en el solvente II se puede escribir una expresión idéntica a la ecuación 59:

$$\mu_{II} = \mu_{II}^\circ + RT \ln a_{II} \quad (60)$$

Como el potencial químico del soluto debe ser igual en ambos líquidos se pueden igualar las expresiones 59 y 60 de donde resulta:

$$\frac{a_I}{a_{II}} = \text{cte} \quad (61)$$

Si las soluciones son diluidas se pueden reemplazar las actividades por las correspondientes concentraciones de donde resulta la expresión de la ley de reparto dada anteriormente, ecuación 58.

Retomando el ejemplo de la *Figura 12.3* el equilibrio se puede describir mediante la siguiente ecuación química:



y para el coeficiente de reparto se escribe:

$$K = \frac{[I_{2(CCl_4)}]}{[I_{2(aq)}]} = 85 \text{ a } 25^\circ \text{ C} \quad (63)$$

Esto significa que la concentración de I_2 en CCl_4 es 85 veces mayor que la concentración de I_2 en H_2O .

Se puede afirmar que el coeficiente de reparto es constante a temperatura constante y depende de la naturaleza de los líquidos. También debe cumplirse que el soluto tenga el mismo peso molecular en ambos solventes. Esto significa que el soluto no se disocia o lo hace de la misma forma en ambos líquidos y que no hay asociaciones que alteren la concentración.

La ley de distribución o reparto tiene una aplicación muy importante desde el punto de vista industrial y de trabajo en el laboratorio que es la *extracción con solvente*. El sistema formado por dos líquidos inmiscibles se utiliza habitualmente para separar un componente de una mezcla.

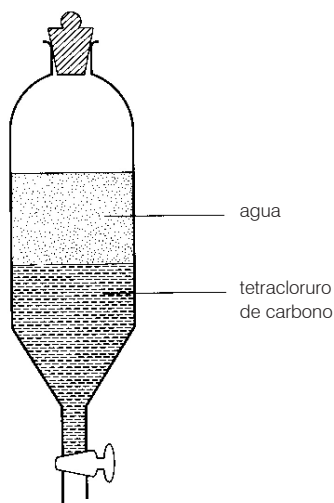


Figura 12.4: Ampolla de decantación utilizada para realizar una extracción con solvente.

Supongamos que se tiene una solución que contiene un soluto que se desea separar del resto. Si se elige apropiadamente un segundo solvente, inmiscible con el primero, en el cual dicho soluto sea más soluble que los demás, es posible separarlo si se ponen en contacto la solución con el segundo solvente puro tal como se muestra en la *Figura 12.4*. En otras palabras, lo que se busca es un solvente para el cual la constante de reparto del soluto sea muy favorable y la correspondiente constante para las otras especies presentes en la solución sea desfavorable. El sistema se agita vigorosamente y luego se permite

que ambas fases se separen. Al cabo de un tiempo se tendrá una solución del compuesto buscado en el solvente agregado. Por simple decantación se separan ambos líquidos y luego se puede evaporar el solvente para obtener el soluto puro.

En la *Figura 12.4* se muestra el dispositivo utilizado para esta operación que recibe el nombre de *ampolla de decantación*.

La extracción con solvente también puede realizarse a la inversa, es decir, encontrar un solvente en el cual solamente las impurezas sean solubles de modo que en la solución original queda el compuesto de interés purificado.

El proceso de extracción debe repetirse varias veces con porciones de solvente puro pues, salvo casos muy particulares, el soluto de interés no se extrae totalmente de la solución original pues la constante de reparto tiene un valor que es finito.

Es posible deducir una expresión que muestra la eficiencia de una extracción. Suponga que se tienen v ml de una solución que llamaremos fase I, conteniendo w gramos de un soluto el cual se intenta extraer con otro solvente, fase II, por medio de repetidas extracciones con s ml de este segundo solvente cada vez. Se supone que los líquidos son inmiscibles y que toda la operación se realiza a la misma temperatura. Si w_1 gramos del soluto quedan en la fase I luego de la primera extracción, las concentraciones serán w_1/v g/ml en la fase I y $(w - w_1)/s$ g/ml en la fase II. La constante de reparto entre ambos solventes será:

$$\frac{\frac{w_1}{v}}{\frac{(w - w_1)}{s}} = K \quad (64)$$

Reordenando esta expresión se obtiene:

$$w_1 = w \frac{Kv}{Kv + s} \quad (65)$$

Después de la segunda extracción en la fase I quedarán w_2 gramos y la ecuación para el coeficiente de reparto toma la forma:

$$w_2 = w_1 \frac{Kv}{Kv + s} = w \left(\frac{Kv}{Kv + s} \right)^2 \quad (66)$$

Aplicando recurrentemente las expresiones 65 y 66 se obtiene la fórmula general para determinar la cantidad de soluto que queda en la fase I, w_n , luego de la n -ésima extracción:

$$w_n = w \left(\frac{Kv}{Kv + s} \right)^n \quad (67)$$

En toda situación práctica el objetivo buscado es hacer que w_n sea lo más pequeño posible para una dada cantidad de líquido extractor. Es posible demostrar, con estas

expresiones que es conveniente mantener n grande y s pequeño. Es decir, hacer muchas extracciones con pequeños volúmenes del solvente extractor.

12.7. Equilibrio sólido-líquido

Los diagramas de equilibrio sólido - líquido más simples son los que se refieren a mezclas líquidas que forman un *eutético* simple (mezcla de dos o más sustancias que tienen un punto de fusión mínimo y se comporta como una sustancia pura). Estos diagramas pueden construirse a partir de las curvas de enfriamiento. El método consiste en representar las curvas de enfriamiento para los dos componentes puros y para mezclas de varias composiciones. En la *Figura 12.5* se muestra como ejemplo las curvas de enfriamiento para el benceno (a), el naftaleno (c) puros y una mezcla de ambos (b).

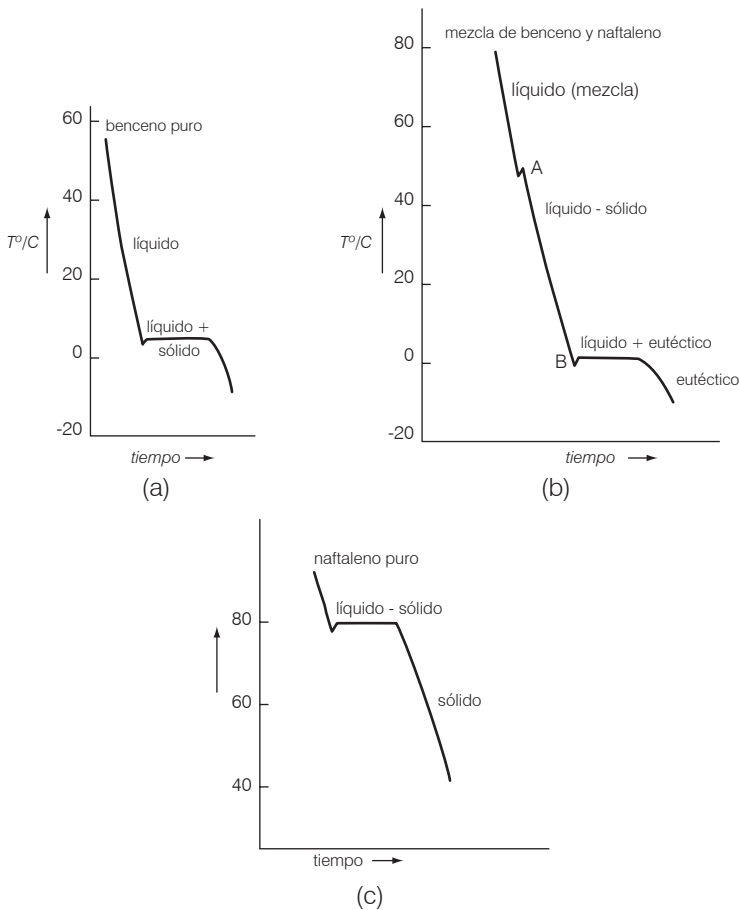


Figura 12.5: Curvas de enfriamiento para el benceno (a), naftaleno (c) puros y una mezcla de ambos de composición arbitraria (b).

La primera parte de cada curva representa el enfriamiento del líquido. Para los componentes puros se alcanza un punto en el cual la temperatura no cambia que corresponde a la congelación del líquido. La pequeña desviación hacia abajo en estas curvas se debe al fenómeno de *sobreenfriamiento*. Este efecto se debe a que el líquido persiste a temperaturas ligeramente por debajo del punto de fusión en un estado metaestable del que sale espontáneamente. Una vez que todo el líquido se ha solidificado la temperatura comienza a disminuir nuevamente. La curva, b, que está representada entre las de los líquidos puros corresponde a una mezcla de composición arbitraria de ambos líquidos. Para cada composición habrá una curva desplazada hacia la izquierda o a la derecha de la que se ha representado. Los límites extremos están dados por las curvas de los líquidos puros.

En la curva de la mezcla la temperatura disminuye hasta el punto A donde comienza la aparición del sólido. Dependiendo de la composición de la mezcla el sólido que aparece será naftaleno o benceno. A medida que el sólido aumenta, la solución remanente se hace cada vez más rica en el otro componente. En el punto B se forma la mezcla de ambos sólidos. La mezcla sólida está en equilibrio con el líquido y la temperatura se mantiene constante hasta que no queda más líquido. A partir de este punto, la curva corresponde al enfriamiento del sólido.

Si se representan los puntos A y B para distintas mezclas de benceno y naftaleno comenzando con uno de ellos puro y terminando con el otro puro se obtiene el diagrama de fases que se muestra en la *Figura 12.6*.

Consideremos la mezcla de benceno y naftaleno cuya composición se indica por la línea a en el diagrama de fases. La mezcla líquida se enfría hasta que se alcanza el punto a'. En este punto el benceno sólido comienza a formarse y el líquido se hace más rico en naftaleno.

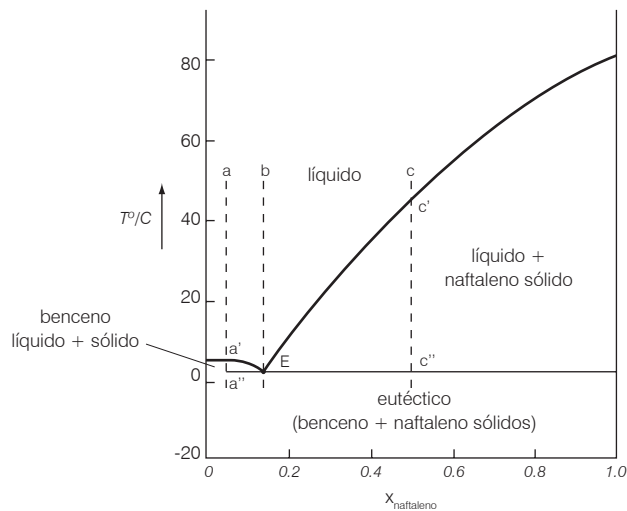


Figura 12.6: Diagrama de fases para la mezcla de benceno y naftaleno.

En consecuencia, a medida que la temperatura disminuye la composición de la fase líquida se mueve a lo largo de la curva de equilibrio entre los puntos a' y E . Durante todo el tiempo el benceno continúa solidificando. Al llegar al punto E la mezcla sólida de benceno y naftaleno se forma y a la composición correspondiente a este punto se la denomina *mezcla eutéctica* o simplemente *eutéctico*. A la temperatura correspondiente se la denomina *punto eutéctico*.

Consideremos ahora una mezcla líquida de composición c . En el punto c' comienza a formarse naftaleno sólido y el líquido se hace más rico en el benceno. La composición varía a lo largo de la curva de equilibrio desde el punto c' hasta el E donde nuevamente se forma el eutéctico.

En la *Figura 12.7* se muestran las curvas de enfriamiento para las mezclas de composición a , b y c de la *Figura 12.6*.

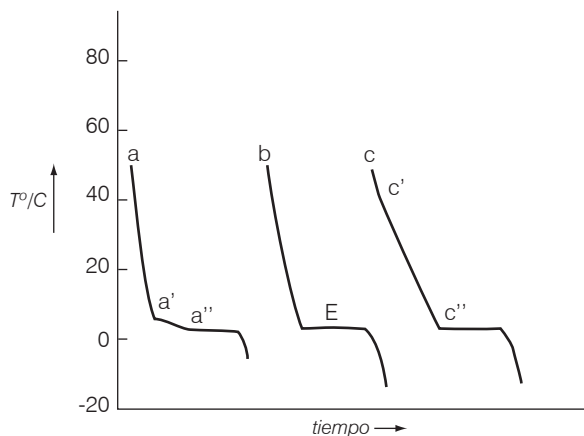


Figura 12.7: Curvas de enfriamiento para las mezclas de composiciones a , b y c de la *Figura 12.6*.

12.8. Aleaciones

Una aleación es una mezcla de un metal con uno o más elementos. Los diagramas de fase sólido-líquido son particularmente importantes en el estudio de las propiedades de las aleaciones. El sólido que se utiliza en los soldadores eléctricos comunes está constituido por una mezcla de estaño y plomo cuyo punto de fusión es relativamente bajo (183°C). Este tipo de soldadura puede hacerse más fuerte mediante el agregado de plata a la mezcla.

En la *Figura 12.8* se muestra el diagrama de fases para la mezcla de cinc (Zn) y cadmio (Cd). Debe notarse que la mezcla en el punto E siempre tiene la misma composición.

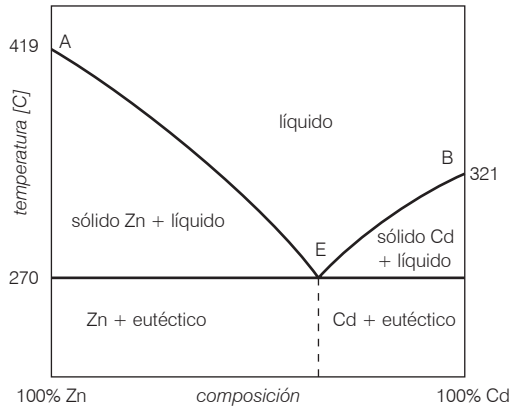


Figura 12.8: Diagrama de fases para la mezcla de Cd - Zn.

Por lo tanto, a la izquierda del punto *E* y a temperaturas iguales o menores que 270°C el sólido contiene cinc y la mezcla eutéctica. Si se observa con un microscopio la mezcla sólida se pueden distinguir con facilidad los cristales de cinc embebidos en la mezcla eutéctica. El cinc sólido se forma a lo largo de la curva de equilibrio entre los puntos *A* y *E*. A la derecha del eutéctico, *E*, y a temperaturas menores o iguales que 270°C el sólido está compuesto por una mezcla de cadmio y el eutéctico. Debemos remarcar que el eutéctico es una mezcla y no un compuesto.

Otro tipo de eutécticos se forma a partir de sales como el cloruro de sodio, cloruro de potasio y yoduro de potasio en mezclas con agua. Un ejemplo típico de estas mezclas se representa en el diagrama de fases de la *Figura 12.9*.

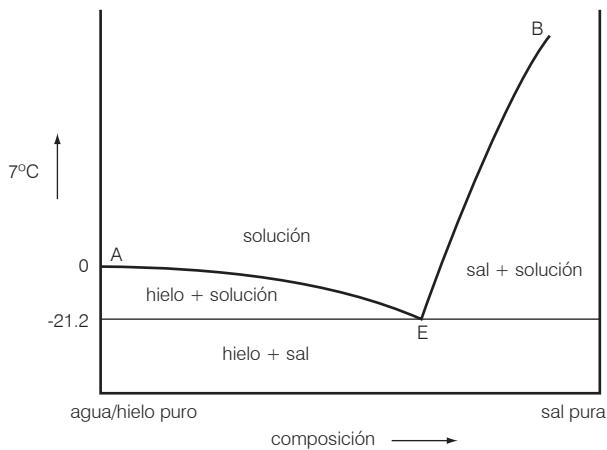


Figura 12.9: Diagrama de fases para la mezcla de cloruro de sodio y agua.

A lo largo de la línea *AE* el hielo se forma en forma continuada representando, en consecuencia la curva de puntos de fusión de soluciones de concentración creciente. A lo largo de la curva *BE* la sal está en equilibrio con la solución y por lo tanto la línea representa la curva de solubilidad de la sal en el agua. El punto E es la composición del eutéctico que se forma y si el solvente es agua este punto recibe el nombre de *punto criohídrico*. El eutéctico formado en estos casos se suele denominar como *criohidrato*.

Las sales más comunes producen un criohidrato cuyo punto de fusión es aproximadamente a -21.2°C . Recordemos que la explicación de este fenómeno se debe a las propiedades coligativas de las soluciones.

Problemas y preguntas

12.1. Problemas resueltos

P-1. Un reactor cerrado conteniendo pentacloruro de fósforo (PCl_5) se calentó a 230°C manteniendo la presión en una atmósfera hasta que se alcanzó el equilibrio. El análisis del contenido del reactor determinó que las especies presentes y sus concentraciones eran: $[\text{PCl}_5] = 0.45\text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = 0.096\text{ M}$ y $[\text{Cl}_2] = 0.096\text{ M}$. Calcule la constante de equilibrio para esta reacción.

La reacción que ocurre en el reactor es la siguiente:

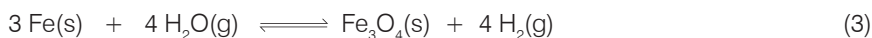


La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \quad (2)$$

Dado que las concentraciones dadas en el enunciado fueron determinadas luego que se alcanzara el equilibrio, es posible reemplazarlas directamente en la expresión de la constante de equilibrio, ecuación 2, con lo que se obtiene: $K = 2.05 \cdot 10^{-2}\text{ M}$.

P-2. En un autoclave de 5 L se colocó una mezcla de limaduras de hierro y agua. El autoclave se cerró y se calentó a 1000°C . Una vez que se alcanzó el equilibrio se analizó una muestra del contenido del autoclave y se encontró que había 1.10 g de H_2 y 42.5 g de vapor de agua. La reacción química que ocurrió fue la siguiente:



Determine el valor de la constante de equilibrio de esta reacción.

La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} \quad (4)$$

Recuerde que las concentraciones de los sólidos no aparecen en la constante de equilibrio. A continuación calculamos las concentraciones de hidrógeno y vapor de agua para lo cual, en primer lugar hay que convertir las masas en número de moles.

$$2 \text{ g de H}_2 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1 \text{ mol}$$

$$1.10 \text{ g de H}_2 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 1.10 \text{ g} \times 1 \text{ mol} / 2 \text{ g} = 0.55 \text{ mol}$$

$$18 \text{ g de H}_2\text{O} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1 \text{ mol}$$

$$42.5 \text{ g de H}_2\text{O} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 42.5 \text{ g} \times 1 \text{ mol} / 18 \text{ g} = 2.36 \text{ mol}$$

Ahora se calculan las concentraciones de ambos gases utilizando el volumen del autoclave, 5 L:

$$\text{Si en 5 L} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 0.55 \text{ mol H}_2$$

$$\text{en 1 L} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 1 \text{ L} \times 0.55 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0.11 \text{ M}$$

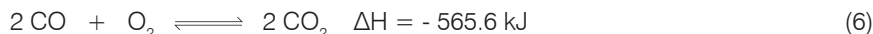
$$\text{Si en 5 L} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2.36 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$\text{en 1 L} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 1 \text{ L} \times 2.36 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0.472 \text{ M}$$

Reemplazando las concentraciones calculadas en la expresión de la constante de equilibrio, ecuación 4, se obtiene:

$$K = \frac{[0.11]^4}{[0.472]^4} = 2.4 \cdot 10^{-2} \quad (5)$$

P-3. Indique cómo afectará al equilibrio de la siguiente reacción un aumento de la temperatura:



La reacción directa es exotérmica y, al aumentar la temperatura del sistema, se desplazará el equilibrio en el sentido en que se absorbe calor. Por lo tanto se favorece la reacción inversa, es decir, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.

P-4. ¿Cómo influirán en la reacción de síntesis del amoníaco los aumentos de temperatura, presión total y de la concentración de amoníaco? La reacción es exotérmica.

Dado que la reacción es exotérmica, un aumento de la temperatura desplazará el equilibrio hacia la izquierda, es decir, hacia el lado de los reactivos. Para determinar el efecto de la presión es conveniente desarrollar las ecuaciones correspondientes.

La ecuación química balanceada que representa la reacción es:



La expresión de la constante de equilibrio, en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad (8)$$

Con esta expresión es suficiente para predecir, aplicando el principio de Le Chatelier, que un aumento de la concentración de amoníaco producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, es decir, hacia los reactivos.

Para determinar el efecto de la presión total la ecuación 8 no resulta útil por lo que conviene escribir la constante de equilibrio en función de las presiones.

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \quad (9)$$

La presión parcial de un determinado componente, p_i , está vinculada con la presión total, P , a través de la fracción molar del componente, χ_i . Se puede escribir para cada componente:

$$p_{\text{NH}_3} = \chi_{\text{NH}_3} P ; p_{\text{N}_2} = \chi_{\text{N}_2} P ; p_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} P \quad (10)$$

Reemplazando las presiones parciales por las ecuaciones 10 en la constante de equilibrio, se obtiene:

$$K_p = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} \chi_{\text{H}_2}^3} \frac{P^2}{P P^3} = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} \chi_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{P^2} \quad (11)$$

La ecuación 11 permite predecir el efecto del aumento de la presión total del sistema sobre el equilibrio. Si la presión total, P , aumenta el término $1/P^2$ disminuye, por lo tanto, el término de las fracciones molares debe aumentar para que K_p se mantenga constante. Por lo tanto la fracción molar del NH_3 aumenta y el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Mediante el mismo razonamiento se puede predecir que si la presión total disminuye el efecto es el contrario.

Es importante notar que se llega a la misma conclusión cualitativa recordando que el equilibrio, en un sistema que contiene gases, se desplaza hacia donde hay menor número de moles gaseosos si se aumenta la presión total (ver el texto).

P-5: Demuestre que para la reacción:



La solución de este problema puede obtenerse de dos formas, una aplicando la ecuación que vincula ambas constantes de equilibrio y la otra forma consiste en deducir dicha ecuación. Por razones didácticas se adopta la segunda solución.

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales, K_p , está dada por:

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}} \quad (12)$$

Reemplazando las presiones parciales por las fracciones molares y la presión total se obtiene:

$$K_p = \frac{\chi_{\text{HI}}^2 \frac{P^2}{PP}}{\chi_{\text{H}_2} \chi_{\text{I}_2}} = \frac{\chi_{\text{HI}}^2}{\chi_{\text{H}_2} \chi_{\text{I}_2}} \quad (13)$$

La fracción molar de una especie, χ_i , está dada por:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (14)$$

Reemplazando la ecuación 14 en la expresión 13 se obtiene:

$$K_p = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} \frac{n_T n_T}{n_T^2} = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} \quad (15)$$

La concentración molar de cualquier especie se obtiene dividiendo el número de moles por el volumen del recipiente. Por lo tanto se puede escribir que la concentración x volumen = número de moles. Reemplazando esto en la ecuación 15 se obtiene:

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2 V^2}{[\text{H}_2] V [\text{I}_2] V} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = K_c \quad (16)$$

El mismo resultado se habría obtenido se hubiéramos aplicado la ecuación general:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (17)$$

Donde:

$$\Delta n = \sum n_{\text{productos}} - \sum n_{\text{reactivos}} \quad (18)$$

En este caso $\Delta n = 0$ por lo que $K_p = K_c$.

P-6. La constante de equilibrio para la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ vale $1 \cdot 10^{-4}$ a 3000°C . Calcule las concentraciones en el equilibrio cuando en un reactor de 3 L se coloca una mezcla de 1.2 moles de nitrógeno e igual cantidad de oxígeno y se deja alcanzar el equilibrio a 3000°C .

Como el volumen del reactor es 3 L, las concentraciones iniciales de nitrógeno y oxígeno son de 0.4 M. Si reaccionaran totalmente se produciría una concentración de NO 0.8 M, pero como la reacción es reversible solamente una fracción de los reactivos

se convertirán en productos. Supongamos que x es la concentración de nitrógeno y oxígeno que producen NO en el equilibrio. Las concentraciones de nitrógeno y oxígeno que quedarán sin reaccionar son $(0.4 - x)$ y la concentración de NO es $2x$. La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \quad (19)$$

Reemplazando las concentraciones del equilibrio se obtiene:

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(0.4 - x)(0.4 - x)} = \frac{(2x)^2}{(0.4 - x)^2} \quad (20)$$

Si se extrae la raíz cuadrada en ambos miembros y se despeja x se obtiene:

$$x = \frac{0.4\sqrt{K_c}}{2 + \sqrt{K_c}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (21)$$

Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio de cada una de las especies son:

$$[\text{NO}] = 2 \times 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = (0.4 - 2 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 0.398 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = (0.4 - 2 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 0.398 \text{ M}$$

P-7. Considere el sistema que se muestra en la figura siguiente:

aire
agua
tetracloruro de carbono

Encuentre el número de fases presentes y describa cada una de ellas.

El sistema consta de 3 fases. Una fase mayoritariamente de tetracloruro de carbono que contiene pequeñas cantidades de aire y agua; otra fase mayoritariamente de agua que contiene pequeñas cantidades de tetracloruro de carbono y aire; y una fase gaseosa que contiene aire y vapores de agua y tetracloruro de carbono.

P-8. Determine el número de componentes en una mezcla gaseosa de H_2 , O_2 y H_2O que ha sido obtenido por reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno.

Como la mezcla de gases ha llegado al equilibrio a través de la reacción química el número de componentes es 2 pues el tercero queda definido por la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}$$

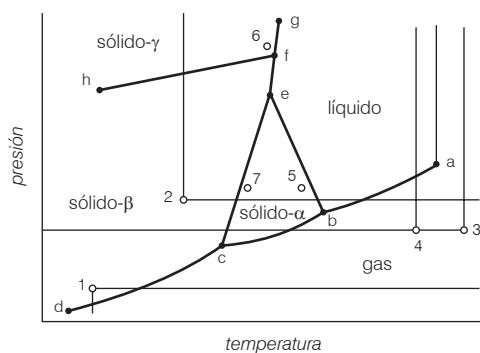
P-9. La regla de las fases de Gibbs dice que el número de grados de libertad, f , se relaciona con el número de componentes, c , y el número de fases, p , a través de la ecuación:

$$f = c - p + 2$$

Determine el número de grados de libertad para todas las posibilidades planteadas en el problema anterior.

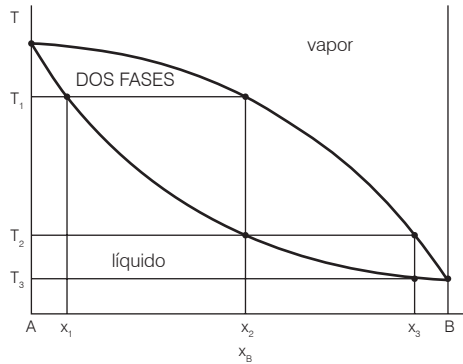
En todos los casos el número de fases es 1 pues el sistema es homogéneo. Por lo tanto: $f = c + 1$. En el caso que $c = 3$ $f = 4$ indicando que se requieren la temperatura, presión y la cantidad de dos componentes para fijar el estado del sistema. Para $c = 2$, $f = 3$ y se requiere especificar la temperatura, presión y la cantidad de un componente para determinar el estado del sistema. Si $c = 1$ $f = 2$ y solamente debe especificarse la presión y temperatura.

P-10: Discuta el diagrama de fases para un componente que se muestra en la figura siguiente:



La curva ab corresponde al equilibrio entre el líquido y el gas por lo que representa la presión de vapor del líquido. Las curvas de presión de sublimación de los sólidos α y β son: bc y cd . Las curvas de equilibrio sólido-líquido para los sólidos α , β y γ son respectivamente: be , ef y fg . Las curvas de equilibrio entre los sólidos α y β y entre β y γ son respectivamente: ce y fh . El sistema muestra 4 puntos triples (puntos en los que coexisten 3 fases): b , c , e y f . El punto a y la línea punteada vertical, representan el punto crítico y la isoterma crítica respectivamente.

P-11. Considere el diagrama típico para líquidos completamente miscibles que se muestra en la figura siguiente. Hay dos áreas de una fase y dos áreas de dos fases. Note que la presión es constante para este diagrama. Determine el número de platos teóricos equivalentes, PTE, en una columna de destilación necesaria para separar B puro a partir de una mezcla cuya composición original es x_1 .



Si una solución que tiene composición x_1 se calienta a T_1 la composición de la fase gaseosa que está en equilibrio con el líquido es x_2 (un poco más rica en B). Este vapor se enfría a T_2 y condensa dando un líquido cuya composición es x_2 . El nuevo vapor, en equilibrio con el líquido, tiene una composición x_3 . Este nuevo vapor es enfriado a T_3 y condensa formando un nuevo vapor en equilibrio con el líquido. El proceso se continúa hasta separar B como componente más volátil.

Se puede definir un PTE como un paso de destilación simple en el cual se establece un equilibrio entre la solución y el vapor y el vapor se condensa a un líquido de composición diferente: los tres PTE que se muestran en la figura producirán la separación deseada.

P-12. La temperatura a la cual el sólido puro i está en equilibrio con el líquido que tiene una composición x_i está dada por:

$$\frac{\Delta H_{\text{fusión},i}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fusión},i}} - \frac{1}{T} \right) = \ln x_i$$

Donde $T_{\text{fusión},i}$ es la temperatura de fusión del componente i puro y vale 400°C . Si $\Delta H_{\text{fusión},i}$ es 500 cal/mol . Encuentre la solubilidad de B en A a 350°C .

Utilizando la ecuación anterior se obtiene por reemplazo de los valores numéricos correspondientes: $x_A = 0.9704$ y como $x_B = 1 - x_A$ resulta $x_B = 0.0296$.

12.2. Problemas propuestos

P-13. El PCl_5 se descompone a 487°C dando PCl_3 y Cl_2 . La constante de equilibrio para esta reacción, en la que todas las especies son gaseosas, vale $K_c = 33.3$. Calcule las concentraciones en el equilibrio de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 si la reacción se inició colocando 18 g de PCl_5 en un recipiente de 208 mL a 487°C .

Respuesta: $[\text{PCl}_5] = 0.00505\text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = 0.41\text{ M}$ y $[\text{Cl}_2] = 0.411\text{ M}$

P-14. En un autoclave de 5 L se colocó carbón sólido y 1 g de hidrógeno. La mezcla se calentó a 1000°C . Cuando el sistema llegó al equilibrio, se encontró que el autoclave contenía 0.22 g de metano (CH_4). Calcule la constante de equilibrio K_c para la reacción: $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$ a 1000°C .

Respuesta: $K_c = 0.31$

P-15. Para la reacción $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, la constante de equilibrio a 24°C es $1.58 \cdot 10^{-4}$. Encuentre las concentraciones de NH_3 y H_2S en equilibrio con NH_4HS a 24°C , sabiendo que inicialmente no había amoníaco y la concentración de H_2S antes de que empezara a descomponerse el sólido es: a) 0 y b) 0.1 M.

Respuesta: a) $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}] = 0.0126\text{ M}$; b) $[\text{NH}_3] = 1.58 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 + 1.58 \cdot 10^{-3}\text{ M}$

P-16. ¿Cuál será el efecto sobre el equilibrio de las reacciones si: a) se aumenta la temperatura; b) se disminuye la presión; c) se agrega un catalizador y d) se aumenta la concentración de la especie subrayada?

I. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \underline{\text{H}_2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\Delta H = -172.2\text{ kJ/mol}$
II. $\underline{\text{PCl}_3(\text{g})} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$	$\Delta H = -125.4\text{ kJ/mol}$
III. $3 \underline{\text{O}_2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g})$	$\Delta H = +270.9\text{ kJ/mol}$
IV. $\text{H}_2(\text{g}) + \underline{\text{CO}_2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g})$	$\Delta H = +1.88\text{ kJ/mol}$
V. $2 \text{H}_2(\text{g}) + \underline{\text{O}_2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H = -484.9\text{ kJ/mol}$
VI. $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \underline{\text{Cl}_2(\text{g})} \rightleftharpoons 4 \text{ClH}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\Delta H = -120.4\text{ kJ/mol}$
VII. $\underline{\text{Cl}_2(\text{g})} + 2 \text{KI}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{KCl}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s})$	$\Delta H = -219.0\text{ kJ/mol}$
VIII. $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \underline{\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}$	$\Delta H = -58.5\text{ kJ/mol}$

Respuesta:

I. a) se desplaza a la izquierda; b) se desplaza a la izquierda; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la derecha.

II. a) se desplaza a la izquierda; b) se desplaza a la izquierda; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la derecha.

III. a) se desplaza a la derecha; b) se desplaza a la izquierda; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la derecha.

IV. a) se desplaza a la izquierda; b) se desplaza a la izquierda; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la izquierda.

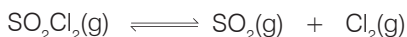
V. a) se desplaza a la derecha; b) se desplaza a la izquierda; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la derecha.

VI. a) se desplaza a la izquierda; b) se desplaza a la derecha; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la izquierda.

VII. a) se desplaza a la izquierda; b) se desplaza a la izquierda; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la derecha.

VIII. a) se desplaza a la izquierda; b) se desplaza a la izquierda; c) no se modifica el equilibrio; d) se desplaza a la izquierda.

P-17. La constante de equilibrio K_p a 102°C vale 2.4 (las presiones expresadas en atmósferas) para la reacción:



Si se colocan, a 102°C , 6.7 g de cloruro de sulfuro (SO_2Cl_2) en un matraz de un litro y 1 atm de Cl_2 calcule: a) ¿Cuál será la presión del cloruro de sulfuro si no se disociara? y b) ¿Cuáles serán las presiones parciales del Cl_2 , SO_2 y del SO_2Cl_2 en el equilibrio?

Respuesta: a) $p[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 1.525\text{ atm}$; b) $p[\text{Cl}_2] = 1.8\text{ atm}$; $p[\text{SO}_2] = 0.87\text{ atm}$ y $p[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0.66\text{ atm}$

P-18: Suponiendo que en un recipiente de 4 L se han introducido 0.5 moles de CO; 1 mol de vapor de agua; 2 moles de CO_2 y 2 moles de H_2 . Encuentre las concentraciones en el equilibrio para cada uno de los componentes de la reacción siguiente:



A la temperatura del experimento la constante de equilibrio, $K_c = 1$.

Respuesta: $[\text{CO}] = 0.34\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 6.41\text{ M}$; $[\text{CO}_2] = 0.34\text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 0.34\text{ M}$

P-19. Determine el número de componentes en los siguientes sistemas: a) una solución acuosa de azúcar; b) una solución acuosa de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ácido etanoico); c) una solución acuosa de KCl; d) una mezcla de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$; y e) el sistema $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$.

Respuesta: a) $c = 2$; b) $c = 2$; c) $c = 2$; d) $c = 2$ o 3 dependiendo del método de preparación del sistema y del estado final. Si se trata de una mezcla simple, $c = 3$; en cambio, si hay reacción química $c = 2$ pues el tercer componente queda definido por la estequiometría de la reacción; e) $c = 3$.

P-20. Determine el número de grados de libertad para los sistemas del problema anterior.

Respuesta: a), b) y c) el número de fases es 1 y como $c = 2$ resulta $f = 3$. Para ambas posibilidades del inciso d) $p = 3$ y como $f = c - 1$ se tiene $f = 2$ (se deben fijar la presión y la temperatura) y $f = 1$ (solamente se debe fijar la presión o la temperatura); e) $p = 3$ y $c = 3$ por lo tanto $f = 2$ (se deben fijar la presión y temperatura para definir el estado del sistema).

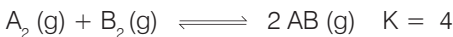
P-21. Utilizando el diagrama de fases del problema P-4 indique los cambios que ocurren cuando: a) se calienta el sistema a presión constante desde el punto 1; b) se calienta el sistema a presión constante desde el punto 2; c) se aumenta la presión a temperatura constante desde el punto 3; y d) se aumenta la temperatura a temperatura constante desde el punto 4.

Respuesta: a) se calienta el sólido β hasta alcanzar la sublimación y luego se calienta el gas; b) se calienta el sólido β hasta alcanzar la curva ce en la cual se transforma en sólido α , luego se sigue con el calentamiento del sólido α hasta alcanzar la curva be en la cual comienza la fusión, luego se continúa con el calentamiento del líquido hasta alcanzar la curva ab en la cual el líquido hierve y posteriormente se sigue con el calentamiento del gas; c) aumenta la presión del gas; d) aumenta la presión del gas hasta alcanzar la curva ab en la cual ocurre la condensación y el luego el líquido es comprimido.

P-22. Utilizando el diagrama de fases del problema P-4 determine el número de grados de libertad en los puntos marcados como b y e , a lo largo de la curva bc y en el punto marcado como 4.

Respuesta: $f = 0, 0, 1$ y 2 .

P-23. Para la reacción:



¿Cuál de los siguientes diagramas de moléculas representa mejor la mezcla en equilibrio? Explique.

A

B

C

D

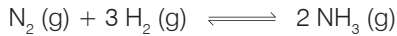
E

● Átomos del elemento A

○ Átomos del elemento B

Respuesta: opción C

P-24. Para la reacción:



la constante de equilibrio K_c a 573 K es 9.5. Hallar el valor de la constante K_p

Respuesta: $4.3 \cdot 10^{-3}$

P-25. A 550 °C se conocen las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:

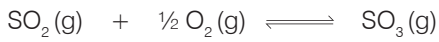


Hallar la constante de equilibrio para la reacción:



Respuesta: 0.136

P-26. Para la reacción:



a) Calcular la variación de energía libre de Gibbs y el valor de la constante de equilibrio correspondiente.

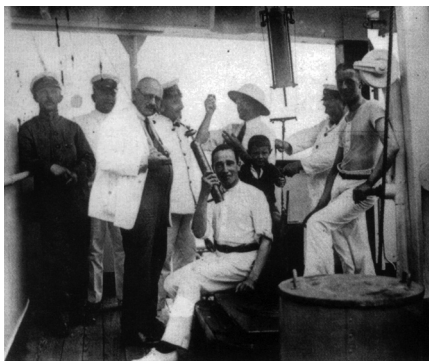
b) Hallar K_p a 100 °C

Dato: emplear datos de ΔH_f° y S° para resolución

Respuesta: a) $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = -70.87 \text{ KJ}$ y $K_p = 2.6 \cdot 10^{12}$; b) $K_p = 8.4 \cdot 10^{15}$

Los protagonistas

Fritz Haber (1868 - 1934)



F. Haber (tercero desde la izquierda) en viaje en barco a Buenos Aires.

En 1905 F. Haber había logrado el objetivo largamente buscado por muchos químicos: fijar el nitrógeno del aire. Utilizando un proceso a alta presión y con un catalizador. Haber obtuvo la reacción directa del nitrógeno con el hidrógeno para producir amoníaco. El proceso fue rápidamente llevado a escala industrial por el químico Carl Bosch que trabajaba para la compañía BASF, por lo que el proceso recibió el nombre de Haber-Bosch. El ácido nítrico producido a partir del amoníaco se utilizaba para producir fertilizantes y explosivos.

Haber, quien nació en una familia involucrada en varias empresas de manufactura, estudió en varias universidades alemanas obteniendo su doctorado en química orgánica en 1891. Después de varios años de cambiar de trabajo se estableció en el Departamento de Química y Tecnología de Combustibles del Politécnico de Karlsruhe, Alemania, donde estudió fisicoquímica. Su investigación en esa materia lo condujo al descubrimiento del proceso de síntesis del amoníaco. En 1911 fue invitado a convertirse en director del Instituto de Química Física y Electroquímica en la Kaiser Wilhelm Gesellschaft de Berlín donde académicos, científicos, gobierno e industria cooperaban para promover la investigación científica original.

El proceso Haber-Bosch es considerado como la herramienta que permitió que Alemania mantuviera su provisión de fertilizantes y explosivos durante el bloqueo impuesto por los países aliados durante la Primera Guerra Mundial, que cortó el suministro de nitratos provenientes de Chile.

Durante la guerra, dedicó sus esfuerzos y los del instituto para apoyar a Alemania. Durante esa época se desarrolló una nueva arma: el gas venenoso. El primer ejemplo fue el cloro que resultó ser un arma devastadora. En 1918 Haber recibió el Premio Nobel de Química por la síntesis del amoníaco. Su tarea en el instituto continuó hasta 1933, cuando las leyes antijudías del régimen nazi hicieron su posición insostenible. En ese momento expresó su deseo de emigrar a Suiza pero no le fue realizada ninguna oferta para radicarse allí, por lo que decidió partir para Inglaterra donde fue invitado a unirse a la Universidad de Cambridge. Allí permaneció un tiempo pero su salud estaba debilitada y el clima inglés no lo ayudaba por lo que se trasladó a Suiza; sin embargo, murió repentinamente en el camino en la ciudad de Basilea.

Haber fue un talentoso científico que mostró una gran dedicación a su trabajo; recordarlo solamente por la síntesis del amoníaco y su traba-

jo con gases venenosos es una injusticia. Entre otros temas estudió: el sistema quinona-quinol, desarrolló un electrodo de vidrio para determinar la concentración de protones, celdas de combustible, electrólisis de sales cristalinas, midió la energía libre de oxidación del hidrógeno, monóxido de carbono y del carbono. Sus trabajos tendientes a la extracción de oro del agua marina sentó las bases para la extracción del bromo que actualmente se utiliza.

Capítulo 13

Equilibrios iónicos en solución

En este capítulo se estudian los equilibrios que se establecen cuando sustancias que se disocian se disuelven en un solvente, en particular el agua. Las sustancias que se disocian en solución se denominan electrolitos y el estudio de los equilibrios, que regulan las concentraciones de las distintas especies, es muy importante desde el punto de vista químico, biológico e industrial.

Los principios básicos que regulan o describen este tipo de equilibrios son los mismos que hemos visto para las reacciones químicas de modo que este capítulo puede considerarse como una aplicación de los conceptos desarrollados en el *Capítulo 12*.

Comenzamos estudiando sales y compuestos poco solubles en agua; a continuación se tratan los ácidos y bases y las reacciones de neutralización. Luego se analiza el fenómeno de hidrólisis y, finalmente, las titulaciones ácido-base como una aplicación de muchos de los conceptos presentados.

Una recomendación antes de comenzar el estudio de este capítulo. Para resolver problemas de equilibrio se deben comprender todos los fenómenos físicos y químicos que ocurren y se necesita también de intuición que únicamente se puede adquirir con la experiencia. Es necesario que el estudio de este tema se realice con el libro, lápiz y papel. También es necesario que el lector pueda repetir todos los pasos requeridos para derivar una expresión así como para obtener un resultado sin necesidad del texto.

Por último debemos señalar que en todo el capítulo se trata con soluciones diluidas por lo que es válido el reemplazo de la actividad por la concentración de las especies indicadas en cada caso.

13.1. Sales y compuestos poco solubles

El cálculo de la concentración de una sal o de un compuesto poco soluble en el equilibrio es un problema frecuente y sencillo en equilibrio iónico en solución. Conside-

remos el caso del cloruro de plata el cual se disuelve en agua alcanzando el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



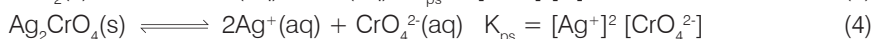
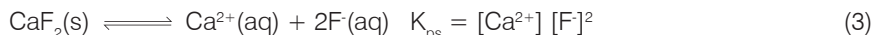
Cuando se establece el equilibrio entre el AgCl sólido y la solución se encuentra, por ejemplo a 25°C que solamente hay $1.67 \cdot 10^{-5}$ moles de cloruro de plata por litro de agua. Interesa desarrollar expresiones que permitan calcular la solubilidad de este tipo de sales en cualquier condición.

Comenzamos por escribir la constante de equilibrio representado por la *ecuación 1*:

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (2)$$

Donde $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$ son las concentraciones de estos iones en la solución en el equilibrio. Recuerde que la sal sólida tiene una actividad unitaria por lo que su concentración no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

Dado que en la expresión de la constante de equilibrio solamente aparece la concentración de los iones se denomina a esta constante como *producto de solubilidad* y se le agrega el subíndice "ps" (producto de solubilidad). Para una sal determinada el K_{ps} solamente depende de la temperatura. Otros ejemplos de este tipo de equilibrio se muestran a continuación.



Todos estos ejemplos muestran las distintas formas que toma la constante de producto de solubilidad según la estequiometría del compuesto considerado. En la *Tabla 13.1* se muestran los valores de K_{ps} para algunas sales.

Sal	Kps	Sal	Kps
BaSO ₄	$1.1 \cdot 10^{-10}$	BaF ₂	$1.7 \cdot 10^{-6}$
CaSO ₄	$2.4 \cdot 10^{-10}$	CaF ₂	$1.7 \cdot 10^{-10}$
Mg(OH) ₂	$1.8 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1.0 \cdot 10^{-29}$
PbSO ₄	$1.8 \cdot 10^{-8}$	Pb(IO ₃) ₂	$2.9 \cdot 10^{-13}$
AgBrO ₃	$5.2 \cdot 10^{-5}$	AgCl	$2.8 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5.2 \cdot 10^{-13}$	AgI	$8.5 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ CrO ₄	$1.9 \cdot 10^{-12}$	La(IO ₃) ₃	$6.2 \cdot 10^{-12}$
FeS	$1.0 \cdot 10^{-19}$	ZnS	$4.5 \cdot 10^{-24}$

Tabla 13.1: Constantes de producto de solubilidad a 25° C.

Los valores de las constantes dadas como ejemplos en la *Tabla 13.1* indican que las concentraciones de los iones son muy pequeñas. En algunos casos esta concentración es tan baja que escapa a los métodos comunes de detección y de allí la importancia de poder calcularlas a partir del producto de solubilidad. En el *Capítulo 16*, dedicado a la electroquímica, veremos un método que permite realizar esta determinación en forma muy precisa.

Volviendo al ejemplo de la ecuación 1 calculamos la concentración de cada uno de los iones en la solución en base al producto de solubilidad del cloruro de plata. En la *Tabla 13.1* encontramos que el valor del K_{ps} es $2.8 \cdot 10^{-10}$. De la expresión 2 y de la estequiometría de la reacción podemos deducir que:

$$[Ag^+] = [Cl^-] \quad (6)$$

Reemplazando en la expresión 2 se obtiene:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 = 2.8 \cdot 10^{-10} \quad (7)$$

de donde se obtiene que $[Ag^+] = [Cl^-] = 1.7 \cdot 10^{-5}$ M. Esta es la concentración de iones plata o cloruro en solución que se alcanza cuando la solución está en equilibrio con el sólido no disuelto. El cálculo de la solubilidad de una sal con estequiometría diferente a 1:1 es directo. Como ejemplo veamos el caso del CaF_2 cuyo $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-10}$, por lo tanto:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [F^-]^2 = 1.7 \cdot 10^{-10} \quad (8)$$

La estequiometría de la sal indica que $2 [Ca^{2+}] = [F^-]$ por lo tanto al reemplazar en la expresión 8 se obtiene:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] (2 [Ca^{2+}])^2 = 4 [Ca^{2+}]^3 \quad (9)$$

de donde resulta que $[Ca^{2+}] = 3.5 \cdot 10^{-4}$ M. Dado que por cada mol de iones calcio que aparece en la solución se ha disuelto un mol de sal, la solubilidad del fluoruro de calcio será $3.5 \cdot 10^{-4}$ M.

Otro ejemplo de cálculo, muy común en el laboratorio, consiste en calcular la solubilidad de una sal en una solución que contiene alguno de los iones de dicha sal. Por ejemplo hallar la solubilidad del cloruro de plata en una solución 0.1 M de nitrato de plata ($AgNO_3$). Una solución posible que nos parece la más simple es la siguiente. Inicialmente se tiene una solución saturada de $AgCl$ en agua pura y que lentamente se agrega cantidad suficiente de $AgNO_3$ sólido hasta alcanzar la concentración 0.1 M. El sistema que inicialmente estaba en equilibrio intentará, según el principio de Le Chatelier, compensar el aumento en la concentración de Ag^+ provocado desde el exterior.

Para esto disminuirá la concentración de Ag^+ en solución produciendo AgCl que precipita (desaparece de la solución). Por ello resulta que la solubilidad del cloruro de plata, que se mide por la concentración de ion cloruro, es menor en la solución que contiene nitrato de plata que en agua pura.

Para comprobarlo calculamos la concentración de Cl^- en una solución saturada de cloruro de plata que contiene 0.1 M de nitrato de plata. Para esto comenzamos despejando la $[\text{Cl}^-]$ de la expresión del producto de solubilidad (ecuación 2):

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} \quad (10)$$

La $[\text{Ag}^+]$ en la solución se puede calcular rápidamente pues toda la plata proviene del cloruro de plata y del nitrato de plata agregado, por lo tanto se puede escribir que:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+] \{\text{proveniente del AgNO}_3\} + [\text{Ag}^+] \{\text{proveniente del AgCl}\} \quad (11)$$

En la *Tabla 13.1* se indica el valor del K_{ps} del AgCl que tiene un valor muy pequeño lo que significa que su contribución a la concentración de Ag^+ en la solución debe ser muy pequeña (ya calculamos que la solubilidad en agua pura es del orden de 10^{-5} M). Por ello podemos suponer que la contribución del AgCl es despreciable frente al agregado de nitrato de plata. Entonces, en la expresión 11 se puede eliminar el segundo término del miembro de la derecha y escribir:

$$[\text{Ag}^+] \cong [\text{Ag}^+] \{\text{proveniente del AgNO}_3\} \cong 0.1 \text{ M} \quad (12)$$

De este modo, reemplazando en la ecuación 10 se obtiene:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} \cong \frac{K_{ps}}{0.1} = 2.810^{-9} \text{ M} \quad (13)$$

Esta cantidad es igual al número de moles de AgCl disueltos y, por lo tanto, la solubilidad de esta sal en una solución 0.1 M de AgNO_3 . Este resultado obviamente coincide con el que habíamos arribado por aplicación del principio de Le Chatelier.

Para terminar de comprender el método de cálculo y el significado del término solubilidad se calcula a continuación la solubilidad del CaF_2 en dos situaciones distintas, en primer lugar en una solución 0.1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y luego en una solución 0.1 M de NaF .

La solubilidad del fluoruro de calcio está dada por:

$$\text{Solubilidad } (\text{CaF}_2) = \frac{1}{2} [\text{F}^-] \quad (14)$$

Con la solubilidad del fluoruro de calcio, definida de esta forma, es relativamente simple encontrar el valor que tendrá en la solución que contiene $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Para ello escribimos para la concentración de iones Ca^{2+} :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] \{\text{proveniente del Ca(NO}_3)_2\} + [\text{Ca}^{2+}] \{\text{proveniente del CaF}_2\} \quad (15)$$

Nuevamente sobre la base del valor del K_{ps} del fluoruro de calcio podemos suponer que la cantidad agregada de calcio, proveniente del nitrato de calcio, es mucho mayor que la proveniente del fluoruro de calcio; por lo tanto se puede despreciar esta última y escribir que $[\text{Ca}^{2+}] \cong 0.1 \text{ M}$. Si reemplazamos este valor en la expresión del producto de solubilidad del fluoruro de calcio se tiene:

$$[\text{F}^-] = \left(\frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Reemplazando por los valores numéricos correspondientes se obtiene que $[\text{F}^-] \cong 4.1 \cdot 10^{-5}$ y la solubilidad resulta ser aproximadamente $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Al igual que en el ejemplo anterior encontramos que el principio de Le Chatelier predice correctamente la disminución de la solubilidad del fluoruro de calcio por agregado de nitrato de calcio.

En el segundo caso propuesto es conveniente definir la solubilidad del fluoruro de calcio en función del ion calcio de modo que resulta:

$$\text{Solubilidad (CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] \quad (17)$$

El método de cálculo es igual al usado en los casos anteriores, para ello escribimos la concentración del ion fluoruro:

$$[\text{F}^-] = [\text{F}^-] \{\text{proveniente del NaF}\} + [\text{F}^-] \{\text{proveniente del CaF}_2\} \quad (18)$$

Como en los casos anteriores, la cantidad de ion fluoruro aportada por el CaF_2 debe ser despreciable frente a la contribución del NaF, por lo tanto se puede decir que $[\text{F}^-] \cong 0.1 \text{ M}$. Reemplazando en la expresión del producto de solubilidad se obtiene:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{F}^-]^2} \cong \frac{1.710 \cdot 10^{-10}}{(0.1)^2} = 1.710 \cdot 10^{-8} \text{ M} \quad (19)$$

De donde la solubilidad del fluoruro de calcio es menor que la que corresponde a la sal disuelta en agua pura.

Estos ejemplos muestran la forma en que se puede calcular la solubilidad de una sal cuando hay otras especies disueltas y cómo se puede predecir el resultado, cualitativo, aplicando el principio de Le Chatelier.

Otro aspecto en el que se aplican los conceptos que acabamos de ver es el de la precipitación selectiva de iones. Muchas veces en el laboratorio se desea separar una sal de otras que se encuentran en solución para lo cual se recurre a sus diferentes solubilidades. El producto de solubilidad puede darnos la respuesta e indicar un medio para lograr el objetivo buscado. Como ejemplo analizamos el caso de una solución

que contiene 0.1 M de Cl⁻ y 0.01 M de CrO₄²⁻. Por agregado de una solución de AgNO₃ se precipita el ion cloruro como AgCl y si se procede adecuadamente el ion CrO₄²⁻ no precipitará y permanecerá en la solución.

Las constantes de producto de solubilidad para cada una de las sales son:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.8 \cdot 10^{-10} \quad (20)$$

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.9 \cdot 10^{-12} \quad (21)$$

En este caso ambas sales son poco solubles y cabe preguntarse qué ocurre cuando se agrega lentamente una solución que contiene iones Ag⁺. La respuesta a esta pregunta está implícita en la misma definición del producto de solubilidad. De hecho éste indica que el producto de las concentraciones de los iones involucrados nunca puede superar el valor del K_{ps}. En consecuencia, si el producto de [Ag⁺][Cl⁻] supera el valor dado por la ecuación 20 el sistema no está en equilibrio y se produce la precipitación del AgCl para reestablecer la condición de equilibrio. Cuando se comienza el agregado de iones plata a la solución nada ocurre hasta que se alcanza la condición de la ecuación 20 es decir:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{2.8 \cdot 10^{-10}}{0.1} = 2.8 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad (22)$$

De manera análoga podemos calcular qué ocurre con el cromato de plata para el que encontramos que:

$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_{ps}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.9 \cdot 10^{-12}}{0.01} \quad (23)$$

De donde se obtiene que [Ag⁺] = 1.4 · 10⁻⁵ M cuando la concentración de cromato es 0.01 M. Ahora analicemos los resultados de las expresiones 22 y 23. Cuando se comienza el agregado de iones plata nada ocurre hasta que la concentración alcanza el valor de 2.8 · 10⁻⁹ M (que es el menor entre ambos) donde se alcanza el valor del K_{ps} del AgCl y comienza a precipitar esta sal. La formación de cloruro de plata sólido continuará con el agregado de iones plata, sin embargo, el ion cromato permanecerá en solución a menos que la concentración de iones plata alcance el valor calculado de 1.4 · 10⁻⁵ M.

Resulta de interés determinar la cantidad de ion cloruro que queda en la solución cuando comienza la precipitación del cromato de plata. Esto nos dirá cuán eficiente ha sido la separación que intentamos realizar. Cuando se alcanza el valor del producto de solubilidad del cromato la concentración de iones plata debe ser 1.4 · 10⁻⁵ M y por lo tanto la concentración remanente de cloruro se obtiene de la expresión 20:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2.8 \cdot 10^{-10}}{1.4 \cdot 10^{-5}} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (24)$$

Este resultado nos muestra que al momento de comenzar la precipitación del cromato de plata, la concentración remanente de ion cloruro en la solución es prácticamente despreciable y se puede considerar que la precipitación ha sido completa.

Cuando se desea conocer la concentración de iones cloruro en una solución acuosa se recurre a un método basado en el cálculo que acabamos de realizar. Suponga que se tiene una solución que contiene iones cloruro en cantidad desconocida. A esta solución se le agrega una cantidad pequeña de ion cromato bajo la forma de, por ejemplo, cromato de potasio. Este ion en solución es de color amarillo brillante por lo que su presencia es fácilmente visible y además, el precipitado de cromato de plata es rojo oscuro mientras que el de cloruro de plata es blanco. Según los cálculos realizados, la precipitación del cromato de plata comienza cuando prácticamente todo el ion cloruro ha desaparecido de la solución. Por lo tanto, si se agrega con cuidado solución de nitrato de plata a la solución problema sabremos cuánta cantidad es necesaria para precipitar todo el cloruro presente cuando comience a precipitar el cromato de plata. A esta operación que acabamos de realizar recibe el nombre genérico de *titulación* y el papel del cromato de potasio es el de indicar el final de la titulación por lo que se lo denomina *indicador*. Más adelante, en este capítulo, volveremos sobre el tema de la titulación de soluciones y explicaremos el mecanismo por el que trabajan otros indicadores.

Otro ejemplo de separación selectiva de iones de una solución es el caso de los iones Zn^{2+} e Fe^{2+} por precipitación selectiva con iones sulfuro (S^{2-}). Las expresiones de los productos de solubilidad para ambas sales son:

$$[Zn^{2+}] [S^{2-}] = 4.5 \cdot 10^{-24} \quad (25)$$

$$[Fe^{2+}] [S^{2-}] = 1. \cdot 10^{-19} \quad (26)$$

Los valores de los productos de solubilidad indican que el ZnS es mucho menos soluble que el FeS por lo tanto, al agregar sulfuro a una solución que contiene cinc e hierro comenzará la precipitación del ZnS antes que la otra sal. Operando como en el ejemplo anterior es posible calcular cuál es la concentración máxima de S^{2-} que se puede agregar antes que comience la precipitación del FeS.

Supongamos que la concentración de hierro y cinc en la solución es la misma y vale 0.1 M. De la expresión 26 se puede calcular la concentración de sulfuro a la cual comienza la precipitación del FeS:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Fe^{2+}]} = \frac{1. \cdot 10^{-19}}{0.1} = 1. \cdot 10^{-18} \text{ M} \quad (27)$$

Ahora podemos verificar que cuando la concentración de sulfuro alcanza este valor la cantidad de cinc remanente en la solución es prácticamente despreciable. Para ello utilizamos la expresión 25:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{4.5 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-18}} = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad (28)$$

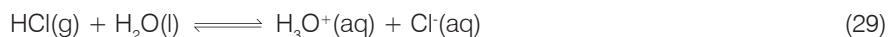
El resultado obtenido confirma que cuando comienza la precipitación del FeS la precipitación del ZnS ha sido prácticamente completa.

13.2. Ácidos y bases

De entre todos los equilibrios iónicos en solución los que se producen cuando ácidos y bases están presentes tal vez sean los más importantes. Antes de comenzar el estudio de estos equilibrios debemos establecer algunas definiciones respecto a qué se entiende por ácido y base y analizar algunas de sus propiedades.

El concepto de ácido y base ha ido evolucionando con el tiempo a medida que se postulaban distintas definiciones. Entre las primeras definiciones de ácido y base se encuentra el sistema propuesto por Arrhenius entre 1880 y 1890. Según esta definición, un *ácido* es toda sustancia que, al disolverse en agua, produce un aumento en la concentración del catión hidrógeno, normalmente denominado como protón (H^+). En contraposición del concepto de ácido, Arrhenius definió una *base* como toda sustancia que al disolverse produce un aumento de la concentración de oxhidrilos (HO^-).

Por ejemplo, el HCl es un ácido pues al disolverlo en agua se produce la disociación y aumenta la concentración de protones:



Debemos notar que los protones han sido escritos como H_3O^+ y no como H^+ , pues este último, en solución acuosa, se encuentra hidratado. El hecho de escribirlo como H_3O^+ es también una aproximación pues en rigor son más las moléculas de agua con las que se asocia (entre 4 y 6 en la primera esfera de coordinación). Sin embargo, es costumbre por simplicidad escribirlo como H_3O^+ o simplemente como H^+ . En general se asume que al escribir $\text{H}^+(\text{aq})$ se indica que la especie está hidratada y que el número de moléculas de agua que rodean al ion no es relevante para el problema en cuestión, por esto a lo largo del texto se utilizará una u otra forma indistintamente.

Del mismo modo el dióxido de carbono (CO_2) es un ácido pues al disolverse en agua se producen los siguientes equilibrios:

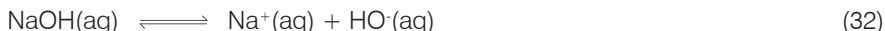


seguido del equilibrio de disociación del ácido carbónico:

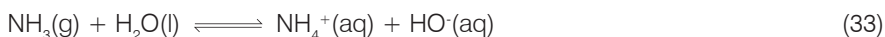


El resultado es que la concentración de protones aumenta por la disolución del dióxido de carbono en el agua.

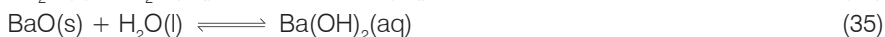
Como ejemplos de bases se pueden mostrar los siguientes. En primer lugar el caso del hidróxido de sodio:



Donde es evidente que, según la definición, el hidróxido de sodio es una base pues aumenta la concentración de iones oxhidrilos. El caso del amoníaco (NH_3) es también un ejemplo de una base pues al disolverse en agua se produce el siguiente equilibrio:

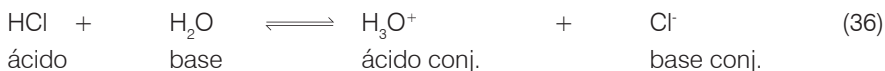


Otros ejemplos de bases son el óxido de sodio y el de bario que se disuelven en agua produciendo los equilibrios:



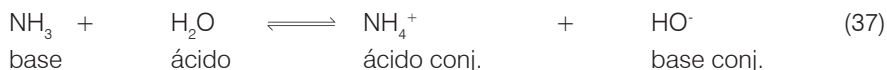
La definición de Arrhenius de ácido y base es correcta pero tiene la limitación que solamente es válida cuando el solvente es el agua. Estas mismas sustancias pueden tener un comportamiento diferente en otros solventes y por lo tanto dejar de ser ácidos o bases. Para evitar este inconveniente y al mismo tiempo producir una definición más general de ácido y base, Brønsted y Lowry propusieron las siguientes definiciones. En este sistema, un ácido es toda sustancia capaz de ceder protones al medio y base toda sustancia capaz de captar esos protones.

Analicemos el caso del HCl bajo esta definición. La disolución puede representarse mediante la siguiente reacción química:



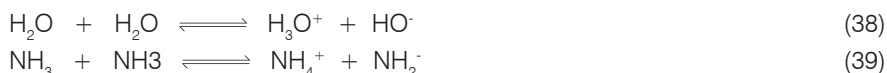
Según esta definición el HCl es un ácido pues cede protones, el agua es una base pues los capta tal como se muestra en la reacción directa de la ecuación 36. Sin embargo surge un nuevo concepto al analizar la reacción inversa, de hecho ahora el H_3O^+ puede considerarse como un ácido pues puede ceder el protón y el Cl^- es la base que lo capta. Surge de esta forma el concepto de *ácido y base conjugados*. En la reacción 36 el HCl es el ácido y el H_3O^+ es el ácido conjugado, mientras que el agua es la base y el Cl^- la base conjugada.

De la misma forma puede analizarse el ejemplo del amoníaco:



Ahora el amoníaco es la base y el ion amonio el ácido conjugado mientras que el agua es el ácido y el ion oxhidrilo es la base conjugada.

Observando ambos ejemplos (reacciones 36 y 37) se puede notar de inmediato que el agua puede actuar como ácido o como base dependiendo de la reacción. A una sustancia que presenta este comportamiento dual se la denomina *anfiprótica* o *anfotérica*. Las sustancias anfipróticas actuarán como ácido o como base dependiendo de la otra sustancia que esté presente en la solución. En general, las sustancias anfipróticas presentan otra característica que se conoce como *autoionización* o *autodisociación*, proceso que se representa mediante las siguientes reacciones para el caso del agua y del amoníaco.



Es importante resaltar que ambas definiciones se utilizan en forma indistinta y en el caso de soluciones acuosas ambas coinciden y no hay lugar a ninguna duda.

Surge casi de inmediato la cuestión referida a la fuerza de un ácido o de una base. Según el sistema de Arrhenius esta fuerza se explica por el grado de disociación del ácido o de la base dado que su definición se centra en la capacidad de una sustancia para aumentar la concentración de protones o de oxhidrilos en el medio. Sin embargo, tal como vimos antes, la definición de Arrhenius se limita al agua y aún en ese solvente hay especies que no son ácidos ni bases pues no liberan protones u oxhidrilos en forma directa (casos del CO_2 y del NH_3) sino que lo hacen a través de reacciones posteriores. En el sistema de Brønsted y Lowry la fuerza de un ácido o de una base se mide por su tendencia a captar o ceder protones lo que presenta un problema, pues tal como se observa en las ecuaciones 36 y 37, la fuerza del ácido o de la base no depende de la especie misma sino que está vinculada con la fuerza del ácido o de la base conjugadas.

Por lo tanto, parece conveniente que, para definir la fuerza de un ácido es necesario comparar la tendencia que presentan a transferir un protón a una misma base. Del mismo modo debería hacerse con las bases. Para los ácidos la base elegida es el agua y en consecuencia la fuerza del ácido queda determinada por el grado en que ocurre la reacción de disociación. Para un ácido cualquiera esta reacción toma la forma siguiente:



Dicho en otras palabras lo que pone de manifiesto la fuerza del ácido es cuán desplazado está el equilibrio de la reacción 40 hacia la derecha. La respuesta a esta cuestión está dada por la constante de equilibrio de disociación del ácido cuya forma es:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (41)$$

Utilizando los conceptos que ya hemos adquirido sobre el equilibrio químico podemos analizar la reacción 40 y su constante de equilibrio dada por la ecuación 41. Si la fuerza del ácido se define como la tendencia a ceder protones es evidente que a mayor fuerza ácida, más desplazado está el equilibrio de la reacción 40 hacia la derecha. Por lo tanto la constante de equilibrio correspondiente tendrá un valor mayor cuanto mayor sea la fuerza del ácido.

Tomando como criterio para la fuerza de un ácido el valor de la constante de equilibrio de disociación se encuentra que todos los ácidos conocidos tienen fuerzas muy variadas. En forma arbitraria se denomina *ácido fuerte* a todos los ácidos cuya constante de equilibrio es muy grande indicando que en solución están prácticamente totalmente disociados, por ejemplo el HCl. Todo ácido cuya constante de equilibrio es menor que la unidad, también en forma arbitraria, es designado como *ácido débil*. En el esquema de Brønsted y Lowry si un ácido es fuerte, su base conjugada será débil y viceversa. Esta conclusión se obtiene analizando los ejemplos que hemos visto anteriormente.

En la *Tabla 13.2* se muestran los valores de las constantes de disociación para algunos ácidos comunes.

Ácido	Fórmula	K	Ácido	Fórmula	K
Acético	CH ₃ COOH	1.8 · 10 ⁻⁵	Fórmico	HCOOH	1.8 · 10 ⁻⁴
Cianhídrico	HCN	4.8 · 10 ⁻¹⁰	Sulfato ácido	HSO ₄ ⁻	1.2 · 10 ⁻²
Fluorhídrico	HF	6.8 · 10 ⁻⁴	Fosfórico	PO ₄ H ₃	7.5 · 10 ⁻³

Tabla 13.2: Valores de la constante de equilibrio de disociación para algunos ácidos a 25° C. En el caso del ácido fosfórico el valor indicado corresponde a la primera disociación.

Los ejemplos mostrados en la *Tabla 13.2* corresponden a ácidos considerados débiles observándose una gran variedad de valores lo que pone de manifiesto las diferentes fuerzas de los mismos. De toda la lista mostrada el ácido cianhídrico es el más débil pues presenta el valor más bajo de constante de disociación y el sulfato ácido es el ácido más fuerte del grupo pues le corresponde el mayor valor de constante de disociación.

Finalmente debemos mencionar que existe otro sistema o definición de ácidos y bases ideada por G.N. Lewis en 1923. La definición propuesta por Lewis define como ácido a cualquier especie química (átomo, molécula o ion) capaz de aceptar electrones

y base a cualquier sustancia capaz de ceder electrones. Este sistema es completamente general y se aplica a todos los compuestos químicos y sus reacciones sin importar el solvente en el que ocurren. El sistema de Lewis es muy utilizado en Química Orgánica y en algunas aplicaciones de la Química Inorgánica. En los dos ejemplos que se muestran a continuación se aplica la definición de Lewis de ácido y base.



En el ejemplo de la ecuación 42, el ácido es el BF_3 pues acepta un electrón del F^- que resulta ser la base. En el ejemplo siguiente la Ag^+ es el ácido pues acepta un electrón del CN^- que es la base.

La definición de Lewis tiene la ventaja de ser la más general de todas las definiciones posibles y al mismo tiempo extiende el concepto a reacciones que no involucran protones u oxhidrilos. Sin embargo, dado que la mayoría de los casos que estudiaremos se refieren a reacciones que ocurren en solución acuosa donde las propiedades ácido-base implican a los protones u oxhidrilos, la definición de Brønsted y Lowry resulta de mayor practicidad por lo que será la que utilizaremos siempre.

13.3. Variables que definen la fuerza de los ácidos

Una explicación general del porqué algunos ácidos son fuertes y otros débiles no es una cuestión sencilla. Los argumentos necesarios para tal explicación escapan a los objetivos de este texto sin embargo, es posible en algunos casos dar una explicación general relativamente simple que explique la fuerza de algunos ácidos. Los casos a los que se hace mención son los que involucran algunas familias de ácidos oxigenados. En estos casos es posible establecer un criterio que permite explicar las fuerzas relativas de ácidos pertenecientes a una misma familia. Comenzamos por analizar el caso de los ácidos sulfúrico (H_2SO_4) y sulfuroso (H_2SO_3) que si bien parecen muy similares exhiben fuerzas muy diferentes. En la *Figura 13.1* se muestran las estructuras de ambos ácidos.

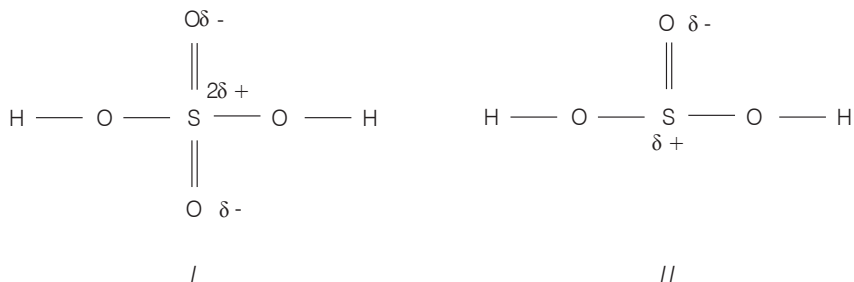


Figura 13.1: Estructuras de los ácidos (I) sulfúrico y (II) sulfuroso.

Si se observa con detenimiento la estructura del ácido sulfúrico se observa que el átomo de azufre está unido a cuatro átomos de oxígeno. El oxígeno al ser mucho más electronegativo que el azufre produce una polarización de los enlaces muy grande lo que se traduce en el hecho que el azufre adquiere una densidad de carga positiva (δ^+) relativamente grande mientras que los oxígenos no unidos al hidrógeno adquieren una densidad de carga negativa (δ^-). Esta polarización del enlace es resistida por el azufre que trata de compensar la densidad de carga positiva atrayendo en lo posible electrones a su entorno. Los átomos de oxígeno que están unidos al azufre y a los átomos de hidrógeno polarizan el enlace con el hidrógeno para, a su vez, disminuir la polarización de sus enlaces con el azufre, de esta forma resulta que la carga sobre el azufre es menor. El efecto neto es que los átomos de hidrógeno al ser los menos electronegativos no pueden competir por los electrones y sus enlaces con los átomos de oxígeno se debilitan. Como consecuencia de esto, la molécula pierde con facilidad un protón. Una vez producida esta pérdida, la polarización de los enlaces disminuye debido a que hay un electrón extra que dejó el hidrógeno perdido de modo que, el enlace del segundo átomo de hidrógeno, si bien es débil, es mucho más fuerte que antes.

Estos hechos explican el porqué el ácido sulfúrico es un ácido fuerte con respecto a la primera disociación mientras que el ion sulfato ácido resulta un ácido débil. Los equilibrios de disociación del ácido sulfúrico se pueden representar mediante las siguientes ecuaciones:



La explicación que hemos dado sobre la fuerza del ácido sulfúrico está de acuerdo con los valores de las constantes de equilibrio encontrados para la primera y segunda disociación.

Si se analiza de la misma forma el ácido sulfuroso (compuesto II en la *Figura 13.1*) se observa que estos efectos de polarización de enlaces deben ser menores pues esta molécula tiene un átomo de oxígeno menos unido al azufre. El resultado es que si bien, los enlaces oxígeno-hidrógeno están debilitados, no lo están tanto como en la molécula del ácido sulfúrico. Este efecto se pone de manifiesto en los valores de las constantes de equilibrio para ambas disociaciones cuyas reacciones se representan a continuación.



Que los efectos de polarización y debilitamiento consecuente de los enlaces oxígeno-hidrógeno sean menores en el ácido sulfuroso que en el sulfúrico es suficiente para explicar el porqué de las fuerzas relativas de estos ácidos.

El mismo tipo de análisis puede aplicarse para determinar la fuerza relativa de los ácidos oxigenados que forma el cloro. Las moléculas de los ácidos más simples de esta familia se muestran en la *Figura 13.2*.

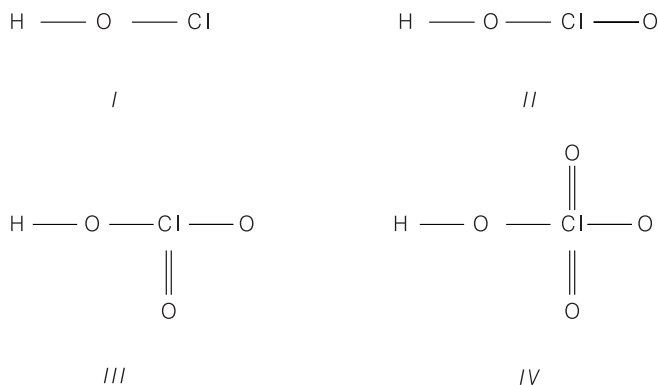


Figura 13.2: Ácidos del cloro. I= ácido hipocloroso; II= ácido cloroso; III= ácido clórico y IV= ácido perclórico.

El criterio que acabamos de mostrar es válido para comparar ácidos de una misma familia. El mismo se puede extender para comparar ácidos en general pero los argumentos se complican pues se deben evaluar las diferencias de electronegatividades entre elementos distintos y pueden cometerse errores si no se realiza una estimación cuantitativa.

13.4. Autoionización del agua y pH

Antes se indicó que algunos solventes sufren el fenómeno de autoionización. En el caso del agua este proceso se representó mediante la ecuación química 38 que reproducimos nuevamente aquí.



La constante de equilibrio de esta reacción nos indica la tendencia de que esta reacción ocurra. Dado que el agua es el solvente su concentración no aparece en la expresión de la constante de equilibrio la que adopta la forma siguiente:

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{HO}^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ \text{C} \quad (48)$$

donde hemos obviado indicar el grado de hidratación de los protones. A esta constante de equilibrio, que resulta ser el producto de las concentraciones de iones, se la denomina producto iónico del agua, K_w . Su valor, como el de toda constante de equilibrio, depende solamente de la temperatura. Para determinar la concentración de protones o de oxhidrilos en el agua pura se puede utilizar la ecuación 48 en forma directa. De hecho, dado que por cada molécula de agua que se disocia aparecen iguales cantidades de protones que de oxhidrilos, sus concentraciones, en el equilibrio, deben ser iguales. Por lo tanto vale que $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M a 25° C. La primera conclusión que se extrae es la baja concentración de protones y oxhidrilos en equilibrio en el agua pura.

Dado que deberemos trabajar con números muy pequeños resulta más cómodo trabajar con sus logaritmos decimales cambiados de signo. El cambio de signo obedece a la comodidad de trabajar con números positivos. De esta forma se puede escribir la ecuación 48 de la siguiente manera:

$$-\log K_w = pK_w = -\log[H^+] - \log[OH^-] = 14 \quad (49)$$

Toda cantidad que representa el logaritmo decimal, cambiado de signo, se indica con el mismo símbolo precedido de la letra *p* minúscula. De este modo el logaritmo cambiado de signo de la constante de producto iónico del agua, K_w , se indica como pK_w . Es también muy común indicar los valores de pK para cualquier constante de equilibrio con lo que se evita el uso de la notación científica. De la misma forma los logaritmos cambiados de signo de las concentraciones de protones y de oxhidrilos se indican como pH y pOH. Por lo tanto, si tomamos en cuenta el resultado obtenido antes, se encuentra que el pH del agua pura es 7 y el pOH también es 7.

Si se toma como referencia el agua pura es posible establecer una escala para definir si una solución es ácida (solución en la que hay mayor concentración de protones que en el agua pura) o básica (situación inversa). Dado que el pH del agua pura es 7 se dice que este valor corresponde a una solución *neutra*. Si la concentración de protones es mayor el pH será menor que 7 y la solución se dice que es *ácida*, mientras que, si la concentración de protones es menor que en el agua pura el pH será mayor que 7 y la solución se dice *básica* o *alcalina*.

De la ecuación 49 se puede obtener que:

$$pH + pOH = 14 \quad (50)$$

para el agua pura y a 25° C. En la *Tabla 13.3* se indican los rangos de pH y el tipo de solución al que corresponden.

De la ecuación 50 se deduce inmediatamente que el pH y el pOH están vinculados y cuando uno aumenta el otro disminuye. A una solución cuyo pH = 4.5 le corresponde una $[H^+] = 3.16 \cdot 10^{-5}$ M y $[OH^-] = 3.16 \cdot 10^{-10}$ M.

Rango de pH	Tipo de solución
14 - 7	básica
7	neutra
7 - 1	ácida

Tabla 13.3: Escala de pH

Es importante tener en cuenta que la autodisociación del agua siempre contribuye a la concentración de protones y oxhidrilos presentes en una solución, sin embargo en algunos casos esta contribución resulta despreciable frente a otras fuentes de protones y oxhidrilos que pueden estar presentes en la solución. De hecho, al disolver un ácido fuerte en agua el equilibrio de disociación del agua es perturbado en tal grado que, aunque el sistema intente reestablecerlo, resulta imposible y la concentración de protones aportados por el agua es despreciable frente a la contribución del ácido. De este modo, si por ejemplo se tiene una solución 0.1 M de HCl en agua la concentración de protones estará dada por:

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = [\text{H}^+]\{\text{provenientes del ácido}\} + [\text{H}^+]\{\text{provenientes del agua}\} \quad (51)$$

Como el aporte del agua es despreciable, se puede tomar como única fuente de protones al ácido. El pH de esta solución será en consecuencia:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (0.1) = -\log (10^{-1}) = 1 \quad (52)$$

Por lo tanto, siempre que se trate de una solución de un ácido o una base fuerte en agua, el pH estará determinado por la concentración de protones u oxhidrilos provenientes del ácido o de la base. En el ejemplo anterior, el pOH = 13 dado que la relación de la ecuación 50 se mantiene.

Si se disuelve en agua una base como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de modo que la concentración de oxhidrilos resultante sea 0.01 M el pOH de la solución resulta ser 2 y en consecuencia el pH = 12.

13.5. Disociación de ácidos y bases débiles: ejemplos de cálculo

En los ejemplos anteriores hemos visto que cuando la sustancia que se disuelve es un ácido o una base fuerte el pH de la solución resultante queda determinado por la concentración de la especie que se disuelve y la contribución del agua se puede despreciar sin afectar la precisión del resultado. La situación cambia completamente cuando el ácido o la base que se disuelven no son fuertes sino que están parcialmente disociados. En estos casos la contribución del agua debe analizarse en cada

caso. En algunos seguirá siendo despreciable y en otros será del mismo orden que lo aportado por el soluto por lo tanto no puede ignorarse.

Es importante señalar que, si bien centraremos los ejemplos con ácidos, el tratamiento es válido y totalmente análogo para el caso de bases.

El ácido acético es un ácido común en el laboratorio y es costumbre tomarlo como ejemplo de ácido débil. Este ácido es el que está presente en el vinagre y responsable de su acidez. Su constante de disociación vale, a 25°C, $1.8 \cdot 10^{-5}$ y su reacción de disociación es la siguiente:



Es costumbre abreviar la fórmula del ácido acético como HAc de modo que la ecuación de disociación se escribe en forma abreviada como:



La expresión para la constante de equilibrio de disociación resulta:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad (55)$$

A continuación veremos cómo se puede utilizar la constante de equilibrio para calcular el pH de una solución que resulta al disolver una dada cantidad de ácido acético en agua pura. Supongamos que la cantidad de ácido disuelta es suficiente para tener una solución 0.1 M del ácido. A esta concentración la representaremos como c_0 . Cuando se realiza la disolución parte del ácido se disociará y producirá iones Ac^- y H^+ mientras que otra parte quedará sin disociar como HAc.

Como primera aproximación para resolver la cuestión se supone que la cantidad de ácido que se disocia es muy pequeña lo que estaría soportado por el valor de la constante de disociación del ácido acético. Dado que las cantidades, x , de protones e iones acetato que aparecen son iguales tal como indica la estequiometría de la reacción se puede escribir:

$$K \cong \frac{[x^2]}{[c_0]} \cong 1.8 \cdot 10^{-5} \quad (56)$$

De donde se obtiene que $K c_0 \cong x^2$ y por lo tanto $x \cong \sqrt{K_a c_0} = 1.34 \cdot 10^{-3}$ M. El término K_a indica específicamente el valor K para un equilibrio de disociación de un ácido. Entonces las concentraciones de protones y de iones acetato queda determinada y el pH de la solución resulta ser 2.87.

Para verificar si este cálculo aproximado es válido debemos resolver el problema de manera más precisa sin realizar la aproximación utilizada. Para ello intentaremos utilizar

nuevamente la ecuación 55 pero de otra forma. Al pretender utilizar la ecuación 55 para calcular las concentraciones en el equilibrio de las especies presentes nos encontramos con un problema y es que se tiene una sola ecuación con tres incógnitas. Sin embargo se puede intentar convertir las tres incógnitas en una sola con ayuda de la estequiometría de la reacción de disociación. De hecho, en el equilibrio, cuando se disocia una cierta cantidad de ácido se generan iguales cantidades de protones e iones acetato. Supongamos que estas cantidades sean x lo que deja como remanente una cantidad igual a $(c_o - x)$ de ácido sin disociar. Si se reemplazan estas concentraciones en la constante de equilibrio se obtiene:

$$K_a = \frac{x^2}{c_o - x} \quad (57)$$

Esta ecuación tiene ahora una sola incógnita y por lo tanto se puede resolver con facilidad. Para ello se la rescribe de la forma siguiente:

$$K_a c_o - K_a x = x^2 \quad (58)$$

resultando una ecuación de segundo grado cuya solución general es:

$$\frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_o}}{2} = x_{1,2} \quad (59)$$

De la ecuación 59 resultan dos raíces o soluciones, $x_{1,2}$, de la ecuación 58. La pregunta ahora es cuál de estas raíces es la correcta. En general se obtiene una raíz positiva y otra negativa, siendo en este caso, muy simple la elección pues la raíz negativa no tiene significado físico desde el momento en que no puede haber una concentración negativa. Si ambas raíces son positivas la elección puede ser directa pues una de ellas, en general, es mayor que la concentración c_o lo que resulta imposible. Si ambas raíces positivas son menores que c_o la correcta es la menor de las dos.

Reemplazando en la ecuación 58 los valores numéricos correspondientes se obtienen las dos raíces, una de ellas es negativa y se desecha, la otra resulta $x = 1.3 \cdot 10^{-3}$. Por lo tanto las concentraciones en el equilibrio que resultan de nuestro cálculo son:

$$[H^+] = [Ac^-] = 1.3 \cdot 10^{-3} M \quad y \quad [HAc] = c_o - x = 0.099 M \quad (60)$$

Y el pH resulta 2.89. Si comparamos estos resultados con los que obtuvimos realizando una serie de aproximaciones encontramos que la solución es aceptable.

Debemos llamar la atención del lector en el hecho de que la respuesta obtenida con la ecuación aproximada 56 es válida en este caso por el valor dado a la concentración inicial del ácido. Si se intenta realizar la misma aproximación para el caso en que la concentración inicial del ácido sea $10^{-4} M$ las diferencias entre ambos métodos, el aproximado y el

más completo, serán mayores haciendo aconsejable el uso de la expresión más completa, ecuación 57, para obtener valores confiables. La ecuación aproximada da, en este caso, un pH = 4.37 mientras que la forma completa da 4.46. Como se puede apreciar, las soluciones divergen cada vez más y este problema se irá acrecentando a medida que la concentración inicial del ácido sea menor. Se llegará al límite en el cual la contribución del ácido sea comparable a la contribución del agua y en este punto las aproximaciones utilizadas no serán más válidas debiéndose realizar otro tratamiento.

Utilizando la ecuación 59 se pueden determinar las condiciones en las cuales será válida la expresión aproximada 56. En efecto, si $K \ll c_0$ se debe cumplir que:

$$K^2 \ll 4 K_a c_0$$

y por lo tanto la ecuación 59 adopta la forma:

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} \cong -\frac{K_a}{2} \pm \sqrt{K_a c_0} \quad (61)$$

de donde se deduce que:

$$x \cong \sqrt{K_a c_0} \quad (62)$$

que es la ecuación aproximada 56.

A continuación estudiaremos el problema de la *hidrólisis*. Cuando se introdujo la definición de ácido y base en el sistema de Brønsted y Lowry surgió el concepto de ácido y base conjugados y también vimos que cuando el ácido es fuerte su base conjugada es débil y viceversa. Por ejemplo, el ácido acético es un ácido débil de modo que el ion acetato, su base conjugada, resulta una base fuerte. Esto significa que el ion acetato en solución acuosa tenderá a captar protones según la reacción:



Esta reacción entre el ion acetato y el agua que se denomina *reacción de hidrólisis*, posee una constante de equilibrio cuya expresión es la siguiente:

$$K_h = \frac{[\text{HAc}] [\text{HO}^-]}{[\text{Ac}^-]} \quad (64)$$

A la constante de equilibrio de esta reacción se la denomina constante de hidrólisis (K_h) y tiene todas las propiedades de cualquier constante de equilibrio. Las constantes de hidrólisis en general no están tabuladas pues se pueden calcular muy fácilmente a partir de la constante de disociación del ácido correspondiente. En efecto, si la expresión 64 se multiplica y divide por la concentración de protones se obtiene:

$$K_h = \frac{[\text{HAc}] [\text{HO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-] [\text{H}^+]} \quad (65)$$

Note que aparece el término $[\text{H}^+] [\text{HO}^-]$ en el numerador que no es otra cosa que K_w y el resto es igual a $1/K_a$, es decir la inversa de la constante de disociación del ácido. Por lo tanto, la expresión 65 puede escribirse como:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (66)$$

En el caso del ion acetato la constante de hidrólisis vale $5.4 \cdot 10^{-10}$ que resulta de reemplazar los valores conocidos para las constantes de la ecuación 66. La ecuación 66 es de validez general y muestra que cuanto más débil es el ácido mayor será el valor de la constante de hidrólisis o lo que es lo mismo, más hacia la derecha estará desplazado el equilibrio de la reacción 63.

Este resultado también explica porqué al disolver una sal cuyos iones provienen ambos de ácidos o bases fuertes no se produce hidrólisis y el pH de la solución resultante es neutro. Tal es el caso del cloruro de sodio disuelto en agua.



Las sales de las bases débiles son ellas mismas ácidos débiles tal como surge de la definición de ácidos y bases en el sistema de Brønsted y Lowry. Por ejemplo, el amoníaco es una base débil tal como surge del valor de la constante de equilibrio para la reacción:



y su constante de equilibrio vale:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad (69)$$

Como resultado de esto, cuando se disuelve una sal de amonio como el cloruro de amonio ocurren las siguientes reacciones:



y el NH_4^+ producido se hidroliza según la reacción:



y el pH resultante es menor que 7, es decir la solución es ácida. Es posible evaluar la constante de hidrólisis igual que se hizo en el ejemplo anterior. Para esto se escribe la constante de hidrólisis:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (72)$$

Si se multiplica y divide la ecuación 72 por la $[\text{HO}^-]$ se obtiene la siguiente expresión en la cual ya se escribe el resultado final:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{HO}^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (73)$$

La constante de hidrólisis resulta, al reemplazar los valores de las constantes, igual a $5.6 \cdot 10^{-10}$. Entonces ahora es posible, por ejemplo, calcular el pH resultante de una solución obtenida disolviendo cantidad suficiente de cloruro de amonio en agua pura para tener una concentración 0.1 M. Para esto suponemos que si la concentración inicial de la sal es c_0 , y en el equilibrio aparecen x M de amoníaco y protones, quedan sin reaccionar $(c_0 - x)$ M de sal. Al reemplazar estos valores en la expresión de la constante de hidrólisis se obtiene una ecuación de segundo grado idéntica a la ecuación 58 cuyas raíces se obtienen de la ecuación 59. El lector podrá comprobar fácilmente que el pH = 5.12, resultado que confirma las conclusiones cualitativas que se pueden extraer de la ecuación 71.

13.6. Soluciones reguladoras

Hasta ahora hemos estudiado las soluciones que contienen un ácido o una base solamente. Ahora estudiaremos el comportamiento de soluciones que contienen un ácido débil y una de sus sales o una base débil y una de sus sales. El método y conceptos que se necesitan para comprender qué es lo que ocurre en estos casos son similares a los utilizados en las secciones anteriores.

Como ejemplo utilizamos una solución que contiene 0.7 moles de ácido acético y 0.6 moles de acetato de sodio disueltos en 1 litro de agua pura. En esta solución ocurren una serie de procesos que pueden representarse mediante las siguientes reacciones químicas:



Es evidente que todos estos equilibrios ocurren o se establecen en forma simultánea y cada uno está influenciado por los demás. La reacción 75 es la que representa la disociación del ácido acético; la 76 representa la disociación de la sal disuelta, acetato de sodio; y la 77 es la reacción de hidrólisis del ion acetato que ya hemos discutido.

La constante de disociación del ácido acético, ecuación 55, puede describirse de la siguiente manera:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.85 \cdot 10^{-5} \quad (78)$$

Resulta evidente que para poder calcular la concentración de protones en la solución debemos conocer las concentraciones del ácido sin disociar y la del ion acetato. De los 0.7 moles originales de ácido acético una parte se disocia pero la pregunta es ¿cuánto se disocia cuando hay iones acetato provenientes de la sal disuelta? La aplicación del principio de Le Chatelier al equilibrio indica que la disociación del ácido deberá ser reprimida por el agregado del acetato, también conocido como *efecto del ion común*. En principio y sobre la base del valor de la constante de disociación del ácido acético se podría suponer que la cantidad de ácido sin disociar son los 0.7 moles, sin embargo, sabemos que la hidrólisis del ion acetato produce ácido acético (reacción 77) y por lo tanto debe tenerse en cuenta en el balance que estamos realizando. Si se realiza el cálculo de la cantidad de ácido acético producido por la reacción 77 en agua pura encontraremos que es muy pequeña y además, la presencia del ácido agregado tenderá a revertir la hidrólisis. Recuerde que todos los equilibrios que estamos considerando ocurren o se establecen en la misma solución y en forma simultánea por lo que uno afecta a los demás.

En resumen, es posible suponer que la disminución o aumento de la concentración de ácido acético es despreciable y que se mantiene la concentración original, 0.7 M. Siguiendo los mismos argumentos es de esperar que la concentración de iones acetato sea la misma que la cantidad agregada, es decir, 0.6 M. Con estas suposiciones hemos obtenido los valores requeridos para utilizar la ecuación 78 cuyo resultado es $[\text{H}^+] = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. En este caso, la concentración de protones producida es menor que la que corresponde a una solución de igual concentración del ácido puro. Este resultado no es extraño pues la aplicación del principio de Le Chatelier predice este comportamiento.

Un análisis cuidadoso de los argumentos que hemos utilizado demuestra que las aproximaciones realizadas requieren, para ser válidas, que tanto el ácido como la sal estén en cantidades apreciables. Cálculos más precisos demuestran que es necesario que el cociente de las concentraciones del ácido y la sal esté entre 0.1 y 10 y que la concentración absoluta del ácido sea mucho mayor que el valor numérico de su constante de disociación.

Este tipo de soluciones, que contienen un ácido débil y una de sus sales, presentan propiedades notables y al mismo tiempo de gran importancia tanto industrial como biológica. Estas soluciones se denominan *soluciones reguladoras*, *buffer* o *tampón*. La

primera propiedad que presentan es que se pueden diluir sin que cambie la concentración de protones en el medio. De hecho si se observa la ecuación 78 es evidente que un cambio en el volumen de la solución afectará de la misma manera a las concentraciones del ácido y de la sal y por lo tanto su cociente permanecerá constante y también el pH de la solución. La ecuación 78 también indica que el pH de la solución depende solamente del valor de la constante de disociación del ácido débil.

Otra propiedad de las soluciones reguladoras que da origen al nombre, es que pueden mantener aproximadamente constante el pH si se agregan a la solución pequeñas cantidades de un ácido o una base fuerte. Para ejemplificar este comportamiento calculemos qué ocurre con el pH cuando se agrega 1 ml de solución 1 M de HCl a 1 L de agua pura y a 1 L de la solución que acabamos de analizar.

En el primer caso y dado que el HCl es un ácido fuerte y está totalmente disociado el agregado del ácido aumenta la cantidad de protones en 0.001 mol y como el volumen de la solución es 1 L la concentración resultante del ácido será 10^{-3} M. El pH por lo tanto es 3 y el agregado de esta pequeña cantidad de ácido ha producido un cambio de 10^4 veces (4 órdenes de magnitud) en la concentración de protones.

Cuando agregamos esta misma cantidad de ácido a la solución reguladora ocurre la siguiente reacción:



Esta reacción es completa pues su constante de equilibrio es muy grande (note que es la inversa de la constante de disociación del ácido acético). Por lo tanto, la nueva concentración de ácido acético será 0.701 M, que resulta de sumar el ácido presente originalmente más el que se acaba de producir por agregado del HCl. Dado que el ácido nuevo se ha formado a expensas del ion acetato presente, la nueva concentración de éste será 0.599 M que resulta de restar a la cantidad inicial lo que se perdió por la reacción 79. Reemplazando estos valores en la ecuación 78 se obtiene la nueva concentración de protones que resulta ser $2.2 \cdot 10^{-5}$ M y por lo tanto el pH es 4.66 que es exactamente el mismo pH de la solución reguladora antes del agregado del ácido. El mismo resultado, constancia del pH, se obtiene si en lugar de un ácido fuerte se agrega la misma cantidad de base fuerte.

Las soluciones reguladoras resisten el cambio del pH por agregado de un ácido o una base fuerte pues acumulan “reservas” de protones como ácido sin disociar y de base como anión de la sal disociada. Las soluciones reguladoras también pueden prepararse haciendo mezclas de una base débil y una de sus sales. Por ejemplo, la mezcla de amoníaco y cloruro de amonio produce una solución reguladora. En este caso el pH del medio depende de la constante de disociación de la base.

En la *Tabla 13.4* se resumen los casos que se pueden presentar al disolver una sal en agua según el origen de la sal.

ácido	base	hidrólisis	pH
f	f	NO	neutro
d	f	SI	< 7
f	d	SI	> 7
d	d	SI	buffer

Tabla 13.4: Resumen de los casos de hidrólisis y pH de las soluciones resultantes al disolver sales en agua pura. (f: fuerte, y d: débil)

13.7. Indicadores de pH

Al estudiar las sales poco solubles dimos un ejemplo de un indicador, el ion cromato, que permitía determinar el momento en que todo el ion cloruro había sido precipitado de una solución. La clase más común y conocida de indicadores son los denominados indicadores ácido-base que determinan el cambio en el pH de una solución. Estos indicadores son, en general ácidos o bases débiles cuyas formas conjugadas (ácido o base) tienen colores diferentes. Por ejemplo, la fenolftaleína que tiene una forma incolora y otra de color rojo se muestra en la *Figura 13.3*

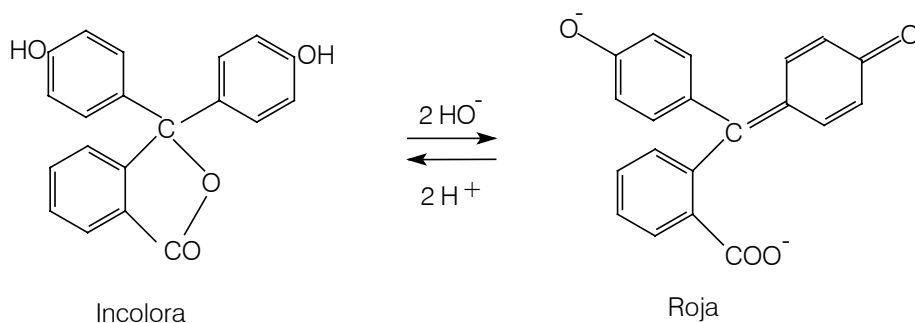


Figura 13.3: Estructura de la fenolftaleína en sus formas incolora y roja.

Tal como puede observarse en el esquema de la *Figura 13.3*, la fenolftaleína es incolora mientras el pH es ácido, al menos hasta cierto valor que luego determinaremos, y pasado dicho valor de pH cambia a una forma que tiene color rojo. Si se conoce el pH al cual se produce este cambio es posible utilizar esta sustancia para indicar el momento en que esto ocurre. Es importante señalar que los indicadores se utilizan agregándolos a la solución en pequeñas cantidades para evitar que con su propia disociación perturben el equilibrio de la solución, en particular alterando el pH.

Otro ejemplo de indicador es el rojo de fenol cuyas formas roja y amarilla se muestran en la *Figura 13.4*. Este indicador cambia de color o *vira* del rojo al amarillo cuando el pH se hace más alcalino que cierto valor.

Al pH al cual un indicador cambia de color se lo denomina *pH de viraje* del indicador y su conocimiento es crucial para determinar su uso como tal en cada caso en particular.

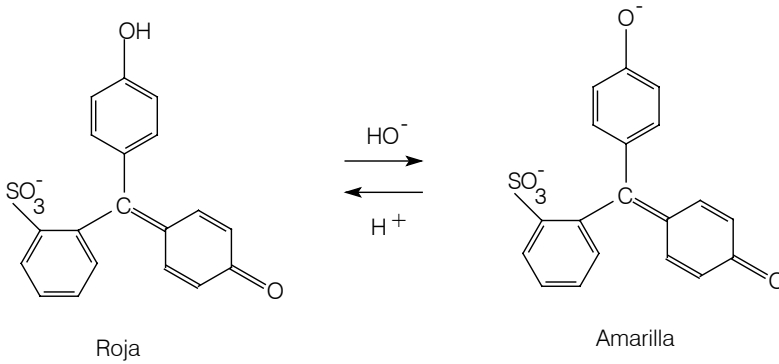


Figura 13.4: Indicador rojo de fenol en sus formas roja y amarilla.

Dado que este tipo de indicadores son ácidos o bases débiles es posible escribir la constante de equilibrio de disociación que les corresponde. Para un indicador que es un ácido débil se tiene la reacción de disociación representada por la ecuación 80 donde InH representa al indicador sin disociar e In^- es el indicador disociado.



La correspondiente constante de equilibrio de la reacción está dada por:

$$K_{\text{InH}} = \frac{[\text{In}^-] [\text{H}^+]}{[\text{InH}]} \tag{81}$$

Recordemos que ambas formas, disociada y sin disociar del indicador tienen colores diferentes, por lo tanto la solución tendrá un color que dependerá de cuánto del indicador esté en una forma y cuánto en la otra. En los casos extremos tendrá los colores puros de cada una de las formas. En el caso de la fenolftaleína, si la $[\text{InH}] \gg [\text{In}^-]$ prevalece la forma incolora; mientras que si ocurre lo contrario, la forma que prevalece es la roja.

Antes se dijo que era importante conocer el pH de viraje del indicador, información que puede obtenerse de la constante de equilibrio 81. Para ello rescribimos la ecuación 81 de la siguiente forma:

$$\frac{K_{\text{InH}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} \tag{82}$$

De donde se puede obtener, extrayendo logaritmos en ambos miembros:

$$\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} = -\log [\text{H}^+] + \log K_{\text{InH}} = \text{pH} - \text{p}K_{\text{InH}} \quad (83)$$

Reordenando la expresión anterior se obtiene:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{InH}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} \quad (84)$$

Dado que el ojo humano no es capaz de distinguir infinitas variedades de colores, es evidente que no podrá detectar cambios en el color de la solución si las concentraciones de ambas formas cambian muy poco. En la práctica se estima que para que el operador pueda apreciar un cambio de color, la relación de concentraciones de ambas especies debe cambiar en una relación 1:10. Esto significa que si se cumple que:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} = 0.1 \quad \text{la solución es incolora} \quad (85)$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} = 1 \quad \text{la solución es rosada} \quad (86)$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} = 10 \quad \text{la solución es roja} \quad (87)$$

Las condiciones 85, 86 y 87 se pueden resumir en una sola cuya forma es la siguiente:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} = 1:10 \quad \therefore \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{InH}} - 1 \\ \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} = 10:1 \quad \therefore \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{InH}} + 1 \end{array} \right\} \quad (88)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{InH}} \pm 1$$

Esta expresión indica que el pH de viraje del indicador en realidad es un rango de pH por el problema de la capacidad de observación del operador. Este rango de viraje está determinado por pK del indicador.

En la *Tabla 13.5* se dan algunos valores del rango de viraje de los indicadores más comunes utilizados en el laboratorio.

Indicador	Rango de pH	Cambio de color
Azul de timol	1.2 - 2.8	rojo - amarillo
Anaranjado de metilo	2.1 - 4.4	anaranjado - amarillo
Rojo de metilo	4.2 - 6.3	rojo - amarillo
Azul de bromotimol	6.0 - 7.6	amarillo - azul
Rojo de cresol	7.2 - 8.8	amarillo - rojo
Fenolftaleína	8.3 - 10.0	incoloro - rojo
Amarillo de alizarina	10.1 - 12.0	amarillo - rojo

Tabla 13.5: Rango de viraje de los indicadores más comunes.

13.8. Tratamiento más riguroso de los equilibrios iónicos

Todos los casos de equilibrios iónicos en solución que hemos desarrollado pueden ordenarse en dos grandes grupos. Por un lado las soluciones de ácidos y bases débiles puras y dentro de este grupo pueden también ubicarse las soluciones de sales de ácidos o bases débiles. El segundo grupo lo integran los equilibrios de las soluciones reguladoras o buffer.

En todos los casos hemos resuelto el problema mediante un tratamiento basado en ideas intuitivas y también se estudiaron en qué condiciones son válidas las aproximaciones que se hicieron. Para completar el tratamiento de estos equilibrios desarrollaremos a continuación el tratamiento más riguroso del problema que dará en todos los casos la solución correcta y obviamente es el único tratamiento posible cuando las aproximaciones no son válidas.

Comenzamos por analizar el caso de una solución de un ácido débil cualquiera, HA. Para ello escribimos la reacción de disociación:



Dado que éste es un equilibrio en solución acuosa, siempre estará acompañado por la disociación del agua:



El problema a resolver consiste, en general, en calcular las concentraciones de: AH, A⁻, H₃O⁺ y HO⁻. Como se tienen cuatro incógnitas es evidente que necesitamos encontrar cuatro ecuaciones, que deben ser resueltas simultáneamente, para determinar todas las incógnitas. Las dos primeras ecuaciones, y al mismo tiempo, las más evidentes son las constantes de equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (91)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \quad (92)$$

La tercera ecuación surge de considerar que todo el ácido originalmente agregado debe encontrarse en la solución como ácido sin disociar o como anión A⁻. Sea [HA]₀ la concentración total inicial de ácido. Una vez alcanzado el equilibrio se debe cumplir que:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (93)$$

Esta ecuación que indica que no se crea ni destruye ácido en la solución se denomina *balance de materia*. La cuarta ecuación se obtiene de otra condición que debe cumplirse en la solución. Esta condición es que la solución debe ser eléctricamente neutra y a la ecuación que escribiremos a continuación se denomina *balance de cargas*. El balance de cargas para este caso toma la forma siguiente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-] \quad (94)$$

La ecuación 94 simplemente dice que la suma de cargas positivas en la solución debe ser igual a la suma de cargas negativas presentes. A continuación combinaremos las ecuaciones 91, 92, 93 y 94 para obtener el resultado deseado, es decir, la concentración de protones en la solución.

De la ecuación del balance de cargas, expresión 94, se obtiene:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-] \quad (95)$$

Si reemplazamos la ecuación 92 en esta última se obtiene:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (96)$$

De la ecuación del balance de materia, ecuación 93, se obtiene:

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - [\text{A}^-] \quad (97)$$

Combinando las ecuaciones 96 y 97 se obtiene:

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (98)$$

Reemplazando las ecuaciones 96 y 98 en la ecuación 91 se obtiene:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{\left([HA]_0 - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)} \quad (99)$$

La ecuación 99 es una ecuación de tercer grado que da la solución exacta para la concentración de protones. Luego, con las ecuaciones 92, 96 y 98 pueden encontrarse las otras concentraciones que buscamos.

Resolver una ecuación de tercer grado no es tarea simple. Para ello intentaremos encontrar las condiciones que nos permitan hacer simplificaciones en la ecuación 99. En primer lugar debemos notar que en la ecuación 99 el término que aparece en el numerador:

$$[H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \cong [H_3O^+] \quad (100)$$

pues aún cuando la $[H_3O^+]$ sea $> 10^{-6}$ el término $K_w/[H_3O^+] < 10^{-8}$ M. Igualmente, el término similar que aparece en el denominador puede ser aproximado a la $[H_3O^+]$. Utilizando estas dos simplificaciones la ecuación 99 toma la forma:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{([HA]_0 - [H_3O^+])} \quad (101)$$

Esta ecuación es la misma que habíamos encontrado antes, ecuación 57, resultando ahora claras las condiciones que justifican la aproximación realizada en aquel momento. La ecuación 101 puede aún ser simplificada si se verifica que la $[H_3O^+] \ll [HA]_0$ de donde resulta que la ecuación 101 toma la forma:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_0} \quad (102)$$

La ecuación 102 es la forma más simple que se puede obtener. El valor obtenido de esta ecuación puede utilizarse como primera aproximación y si se verifica que es válida, tomar este resultado como definitivo. Si este no es el caso, se deberán utilizar las expresiones 101 o 99 según corresponda.

Realizando un tratamiento idéntico se puede hallar la expresión exacta para calcular la concentración de $[HO^-]$ cuando se disuelve una base débil, BOH. Como punto de partida se tiene las dos ecuaciones que corresponden a la disociación de la base y el producto iónico del agua:

$$K_b = \frac{[B^+][HO^-]}{[BOH]} \quad (103)$$

$$K_w = [H_3O^+][HO^-] \quad (104)$$

La ecuación de balance de materia toma, en este caso, la forma:

$$[BOH]_o = [B^+] + [BOH] \quad (105)$$

El balance de cargas requiere que:

$$[B^+] = [HO^-] - [H_3O^+] = [HO^-] - \frac{K_w}{[HO^-]} \quad (106)$$

Utilizando estas expresiones, la constante de disociación de la base queda expresada como sigue:

$$K_b = \frac{\left([HO^-] - \frac{K_w}{[HO^-]} \right) [HO^-]}{\left([BOH]_o - [HO^-] + \frac{K_w}{[HO^-]} \right)} \quad (107)$$

Nuevamente se obtiene una ecuación de tercer grado para la solución más rigurosa. Aplicando el mismo razonamiento que utilizamos antes se pueden encontrar las condiciones que simplifican la expresión 107.

A continuación desarrollaremos las expresiones más completas para obtener la $[H^+]$ en una solución que contiene un ácido débil, HA, y una de sus sales, NaA. Las ecuaciones, que describen la disociación del ácido débil y el producto iónico del agua, son aún válidas por lo que se puede escribir:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (91\text{-bis})$$

$$K_w = [H_3O^+][HO^-] \quad (92\text{-bis})$$

La ecuación que representa el balance de materia, adopta la forma:

$$[HA]_o + [NaA]_o = [HA] + [A^-] \quad (108)$$

donde $[NaA]_o$ es la concentración de sal agregada a la solución. La ecuación 108 indica

que la sal agregada debe estar como ácido sin disociar o disociado. El balance de cargas para este sistema es el siguiente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{A}^-] \quad (109)$$

Si se reemplaza $K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$ por $[\text{HO}^-]$ y reordenando la ecuación del balance de cargas se obtiene:

$$[\text{A}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (110)$$

Se puede reemplazar la ecuación 110 en la ecuación del balance de materia (ecuación 108) con lo que se obtiene:

$$[\text{A}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (111)$$

Como la sal NaA está totalmente disociada resulta que $[\text{NaA}]_o = [\text{Na}^+]$ por lo tanto:

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_o - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (112)$$

La sustitución de las ecuaciones 110 y 112 en la 91 da como resultado:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \left([\text{Na}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)}{\left([\text{HA}] - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)} \quad (113)$$

La ecuación 113 es también una ecuación de tercer grado y representa la solución exacta del problema. Esta ecuación se simplifica notablemente si se cumple que $[\text{Na}^+]$ y la $[\text{HA}]$ o son mucho mayores que la concentración de protones. En términos matemáticos esta condición se traduce en las siguientes desigualdades:

$$[\text{HA}]_o \text{ y } [\text{Na}^+] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (114a)$$

Si se cumple esta condición también se verifica que:

$$[\text{HA}]_o, [\text{Na}^+] \gg \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{HO}^-] \quad (114b)$$

En este caso, la ecuación 113 se simplifica a:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{Na}^+]}{[\text{HA}]} \quad (115)$$

Si se despeja la concentración de protones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{Na}^+]} K_a = \frac{[\text{ácido}]_o}{[\text{sal}]} K_a \quad (116)$$

Que es la expresión que habíamos encontrado mediante las aproximaciones que ahora están justificadas según las condiciones.

Es interesante notar que si la $[\text{Na}^+]$ se hace cero, la ecuación 113 se convierte en la ecuación 99 que es la expresión exacta para la solución de un ácido débil puro. De la misma forma si la $[\text{HA}]_o$ se hace igual a cero, la expresión que se obtiene da el pH de una solución de la sal pura. Esto simplemente muestra que la ecuación 113 es correcta y que además es independiente de las cantidades de ácido y sal presentes.

13.9. Titulación ácido-base

La titulación es una de las operaciones más importantes en Química Analítica y consiste en determinar la concentración de una determinada especie mediante una o varias reacciones químicas perfectamente conocidas. A continuación se desarrolla el caso en que se desea determinar la concentración de ácido o de una base mediante una reacción con el reactivo opuesto (base o ácido). En este caso la titulación recibe el nombre general de *titulación ácido-base*.

Para explicar el procedimiento de titular una solución se toma como ejemplo el caso de una solución de un ácido fuerte, por ejemplo HCl, y se desea conocer su concentración utilizando una cantidad conocida de una solución de NaOH. Para analizar cómo se programa la titulación es conveniente calcular primero la concentración de protones en varias etapas de la titulación. Para ello supondremos que se tienen 50 ml de una solución 1 M de HCl y 50 ml de una solución 1 M de NaOH. En este caso hemos buscado las condiciones más simples posibles, sin embargo, el método que utilizamos es de carácter general y puede ser aplicado en cualquier otro caso.

Comenzamos por definir el progreso de la titulación como la fracción, f , del ácido original que ha sido neutralizado. Si el número de moles de ácido original es n_o entonces se puede escribir:

$$f = \frac{n_b}{n_o} \quad (117)$$

donde n_b es el número de moles de la base que se han agregado hasta cierto momento. Al inicio de la titulación, $f = 0$ pues nada de base ha sido agregada y en el punto final de la titulación, cuando todo el ácido ha sido neutralizado, $f = 1$.

Antes de comenzar la titulación entonces tenemos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$ y por lo tanto el $\text{pH} = 0$. Para calcular la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en cualquier otro momento, es decir $0 < f < 1$ hacemos que V sea el volumen original de ácido y v el volumen de base agregada. Dado que el

ácido y la base, en este caso, tienen la misma concentración $f = v/V$ y la cantidad de ácido en cualquier momento de la titulación está dada por:

$$[H_3O^+] = n_o (1 - f) = n_o \left(1 - \frac{v}{V} \right) \quad (118)$$

Para obtener la concentración de protones es necesario dividir la expresión 118 por el volumen total de la solución en el momento correspondiente de la titulación. De esto resulta:

$$[H_3O^+] = n_o \frac{\left(1 - \frac{v}{V} \right)}{v + V} = n_o \left(\frac{1 - f}{V + v} \right) \quad (119)$$

Esta expresión supone que todos los protones provienen de la disociación del ácido fuerte y por lo tanto da $[H_3O^+] = 0$ para el punto de equivalencia. En rigor, en las proximidades del punto de equivalencia, una buena parte de los protones presentes provienen de la disociación del agua y por lo tanto, en dicha zona, la expresión más precisa para la concentración de protones es:

$$[H_3O^+] = [H_3O^+] \text{ (del ácido)} + [H_3O^+] \text{ (del agua)} \quad (120)$$

Por lo tanto, y utilizando la ecuación 119 se obtiene que:

$$[H_3O^+] = n_o \left(\frac{1 - f}{V + v} \right) + [HO^-] = n_o \left(\frac{1 - f}{V + v} \right) + \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad (121)$$

Después de sobrepasar el punto de equivalencia se están agregando iones HO^- a un volumen dado de agua pura y la concentración de estos iones puede calcularse basándose en esto. En la *Figura 13.1* se muestran las curvas de titulación para dos casos, una solución 1M de HCl y una 0.01 M del mismo ácido.

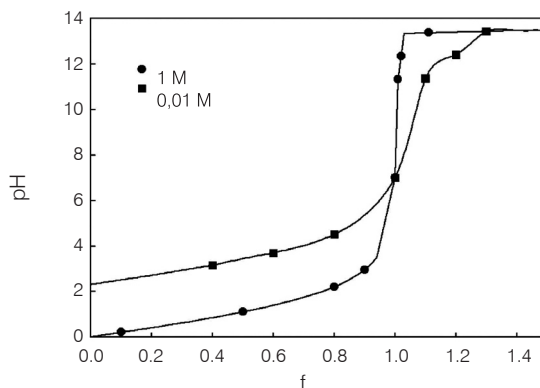


Figura 13.1: Titulación de un ácido fuerte con una base fuerte para dos soluciones de ácido fuerte con concentraciones 0.01 y 1M.

Las curvas que se muestran en la *Figura 13.1* han sido obtenidas con las ecuaciones que acabamos de derivar. El aspecto más importante que muestran es el importante “salto” en el pH en las proximidades del punto de equivalencia ($f = 1$).

Para que la titulación resulte una operación útil debemos ser capaces de conocer con la mayor precisión posible en qué momento del agregado de base hemos alcanzado el valor de $f = 1$. Para esto se utilizan los indicadores que hemos discutido antes. Cuando se produce el salto de pH la relación de concentraciones de las distintas formas del indicador debe cambiar abruptamente y por lo tanto mostrar un cambio de color apreciable por el operador. Cuando se produce este cambio se dice que se alcanzó el punto final de la titulación y a partir del volumen de base agregado y la concentración de la misma es posible, aplicando la estequiometría de la reacción, determinar la concentración de la solución del ácido que se deseaba titular.

La *Figura 13.1* también muestra que cualquier indicador cuyo rango de viraje esté comprendido entre 4 y 10 permitirá determinar el punto de equivalencia dentro de límites aceptables de precisión. Sin embargo, deben tomarse precauciones pues a medida que la concentración inicial del ácido disminuye la situación no es tan favorable, tal como se muestra en la *Figura 13.1*, pues el salto de pH es cada vez menos vertical.

En muchas aplicaciones prácticas es necesario titular un ácido débil con una base fuerte o viceversa por lo tanto es importante que se analice este tipo de casos. Para explicar estos casos supongamos que se están titulando 50 ml de ácido acético 0.1 M con una solución de NaOH 0.1 M. Igual que antes se expresa el progreso de la titulación a través del factor f que, en este caso, es la fracción de ácido acético titulado. Antes de comenzar la titulación, $f = 0$, se tiene una solución de ácido acético puro cuya concentración de protones puede calcularse de:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0.1} = K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad (122)$$

de donde surge que el $\text{pH} = 2.87$. A medida que se agrega la base, la titulación progresa y se tienen cantidades apreciables del ácido y de su anión. Entonces vale que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} K_a \quad (123)$$

Esta expresión había sido desarrollada para el caso de una solución buffer. Ahora, en este caso, la cantidad de ión acetato, Ac^- , presente en cualquier punto de la titulación está dada por la expresión:

$$\text{Ac}^- = n_o f \quad (124)$$

y su concentración es:

$$[\text{Ac}^-] = \frac{n_o f}{V + v} \quad (125)$$

donde V es el volumen de la solución original (de ácido) y v es el volumen de base agregado. De la misma forma, la cantidad de ácido sin disociar presente en cualquier momento es:

$$\text{HAc} = n_0 (1 - f) \quad (126)$$

y la concentración está dada por:

$$[\text{HAc}] = n_0 \frac{(1 - f)}{V + v} \quad (127)$$

Reemplazando en la ecuación 123 se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 - f}{f} K_a ; 0 < f < 1 \quad (128)$$

La primera característica que llama la atención de la ecuación 128 es que la concentración de protones del medio no depende de la concentración inicial del ácido sino de la fracción titulada y de la constante de disociación del ácido. La ecuación 128 no es válida cuando el factor f se aproxima a la unidad dado que en su deducción no se ha tenido en cuenta la hidrólisis del ion acetato. En el punto final ($f = 1$) la solución se ha convertido en una solución 0.05 M de NaAc que se hidroliza según:



En esta situación sabemos que:

$$\frac{[\text{HO}^-] [\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = K_h = \frac{K_w}{K_a} = 5.54 \cdot 10^{-10} \quad (130)$$

Además se sabe que $[\text{HAc}] = [\text{HO}^-]$ y que $[\text{Ac}^-] = 0.05$ M. Por lo tanto, reemplazando en la ecuación 130 se obtiene que la $[\text{HO}^-] = 5.26 \cdot 10^{-6}$ y, en consecuencia la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.9 \cdot 10^{-7}$, resultando el $\text{pH} = 8.72$.

La primera consecuencia de importancia es que el punto de equivalencia no corresponde con el $\text{pH} = 7$. Más allá del punto de equivalencia, el pH se calcula teniendo en cuenta que se agrega una base a una solución de agua pura. Es evidente que en la titulación de un ácido débil con una base fuerte, el pH en las vecindades del punto de equivalencia no cambia tan abruptamente como en el ejemplo anterior. Por esto siempre es difícil detectar el punto de equivalencia en este tipo de titulaciones.

13.10. Equilibrios del carbonato en aguas naturales

Las aguas naturales que abarcan los océanos, lagos, ríos y arroyos, actúan como la mayor interfase entre la litosfera y la atmósfera y también entre estos compartimentos ambientales y la mayor parte de la biosfera. En particular, los océanos constituyen, por su gran

volumen, el mayor reservorio de muchas especies químicas y las corrientes en sus profundidades proveen un eficiente sistema para distribuir estas especies en grandes extensiones.

A pesar de que en general se acepta que la composición de las aguas naturales está controlada por la combinación de factores geoquímicos y biológicos, es también cierto que muchos de estos procesos están afectados por la composición de las aguas. Entre los factores más importantes se encuentran, sin lugar a dudas, el *pH* y la *alcalinidad* de las aguas. Este último factor es el que afecta el comportamiento buffer del sistema y también afecta, aunque en menor grado, el estado de algunos iones que se encuentran en muy pequeñas cantidades.

Las aguas naturales contienen una variedad muy grande de ácidos y bases débiles que incluyen a la mayoría de los elementos presentes en los organismos vivos. Entre todos ellos, el más importante sin lugar a dudas es el carbono que se encuentra bajo la forma de CO_2 , HCO_3^- , y CO_3^{2-} . El sistema formado por los carbonatos constituye la mayor fuente reguladora del pH en los océanos y es el tema que estudiaremos a continuación.

El sistema del carbonato está presente en todos los compartimentos ambientales, la atmósfera, la hidrosfera, biosfera y como carbonato de calcio está en la litosfera. Los procesos complementarios de la fotosíntesis y la respiración conducen un ciclo global en el cual el carbono circula lentamente entre la atmósfera y la litosfera y más rápidamente entre la atmósfera y los océanos.

Base	agua fría	agua tibia	Atlántico profundo	Pacífico profundo
Carbonato	970	2100	2300	2500
Silicato	220	<3	30	150
Amoníaco	0-10	<500	<500	<500
Fosfato	0.7	<.2	1.7	2.5
Borato	1.	0.4	0.4	0.4

Tabla 13.6: Principales sistemas reguladores de pH en la naturaleza. Las cantidades están expresadas en μM .

En la *Tabla 13.6* se muestran los sistemas reguladores más importantes y las cantidades en que se encuentran presentes. De estos datos surge naturalmente la importancia del carbonato.

Otro dato de importancia es la distribución del elemento carbono en la naturaleza. Los resultados más recientes a este respecto se muestran en la *Tabla 13.7*.

13.10.1. Dióxido de carbono en la atmósfera

El dióxido de carbono probablemente siempre ha estado presente en la atmósfera del planeta en cantidades relativamente pequeñas tal como se lo observa hoy en día.

Las piedras calizas precámbricas, posiblemente formadas por reacciones del tipo:



han tenido una influencia moderadora en la abundancia del dióxido de carbono libre en la atmósfera en una escala de tiempo geológica. El porcentaje en volumen del CO_2 en el aire seco es de 0.032% lo que equivale a una presión parcial de $3.0 \cdot 10^{-4}$ atm, mientras que en una habitación colmada de personas y mal ventilada esta presión parcial puede llegar hasta $100 \cdot 10^{-4}$ atm. Aproximadamente $5.4 \cdot 10^{14}$ moles por año de CO_2 son removidos de la atmósfera por el proceso de fotosíntesis realizado tanto en el medio marino como terrestre. De toda esta cantidad solamente un 0.05% es devuelto al medio debido al proceso de respiración (mayoritariamente debido a microorganismos), el resto es reintroducido en el ciclo geoquímico del carbono.

Desde el comienzo de la era industrial, alrededor de 1860, la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera ha ido en aumento. La mayor parte se debe a la combustión de combustibles fósiles siendo aproximadamente unas 12 veces mayor la cantidad liberada, que la que es posible de retirar naturalmente. La destrucción masiva de selvas tropicales es otra causa de la exacerbación de este fenómeno. Aproximadamente entre un 30 y un 50% de la cantidad de CO_2 introducida en la atmósfera por combustión permanece en ella y el resto es devuelto a la hidrosfera y biosfera. Los océanos tienen una gran capacidad de absorción de CO_2 en virtud de contener alrededor de 60 veces más carbono inorgánico que la atmósfera. Sin embargo, la transferencia eficiente ocurre en los primeros 100 m de profundidad. Por esta razón solamente un 10% del CO_2 liberado en la atmósfera es capturado por los océanos.

Fuente	Moles de C 10^{18}	Relativo a la atmósfera
<i>Sedimentos</i>		
carbonato	1530	28500
carbono orgánico	572	10600
<i>Tierra</i>		
carbono orgánico	0.065	1.22
<i>Océano</i>		
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	0.018	0.3
HCO_3^-	2.6	48.7
orgánico muerto	.23	4.4
orgánico vivo	0.0007	0.01
<i>Atmósfera</i>		
CO_2	0.0535	1.0

Tabla 13.7: Distribución del carbono en la naturaleza. Se toma como unidad la cantidad presente en la atmósfera.

13.10.2. El sistema del carbonato en solución acuosa

Por sistema del carbonato entendemos al conjunto de especies que se producen en el equilibrio representado por las reacciones:



El CO_2 es ligeramente soluble en agua pura y, como para todos los gases, la solubilidad disminuye con la temperatura tal como se muestra en la Tabla 13.8.

T [°C]	0	4	10	20
S [mol/L]	0.077	0.066	0.054	0.039

Tabla 13.8: Solubilidad del CO_2 en agua pura a distintas temperaturas.

A presiones del orden de las 5 atm la solubilidad se puede calcular con buena precisión mediante la ley de Henry:

$$[\text{CO}_2] = K_H P_{\text{CO}_2} = 0.032 P_{\text{CO}_2} \quad (133)$$

Una vez que el CO_2 se disuelve una pequeña parte reacciona con el agua para formar ácido carbónico según la siguiente relación:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 650 [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (134)$$

Por lo tanto se deduce que, lo que se denomina como CO_2 disuelto, consiste principalmente de CO_2 hidratado junto con una pequeña proporción de ácido carbónico. Cuando sea necesario distinguir entre el verdadero ácido carbónico y el resultado de la mezcla de equilibrio de CO_2 disuelto, denominaremos a este último como H_2CO_3^* . El agua pura, expuesta a una atmósfera que contiene CO_2 a una presión parcial de $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm absorberá CO_2 hasta que se cumpla la condición de equilibrio dada por la ecuación 133, lo que se traduce en una $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-1.5} \cdot 10^{-3.5} = 10^{-5}$ M. En estas circunstancias se establecen los equilibrios cuyas constantes son las siguientes y en donde hemos, por simplicidad, representado a los protones del medio como H^+ :

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_1 = 10^{-6.3} \quad (135)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 10^{-10.3} \quad (136)$$

A continuación escribimos las expresiones correspondientes al producto iónico del agua, el balance de materia y el balance de cargas:

$$K_w = [H^+] [HO^-] \quad (137)$$

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (138)$$

$$[H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [HO^-] = 0 \quad (139)$$

Donde C_T es la concentración total de carbono. Combinando las ecuaciones 135, 136, 137, 138 y 139 se obtiene la relación entre la concentración total de carbono y la concentración de protones del medio:

$$[H^+]^4 + [H^+]^3 K_1 + [H^+]^2 (C_T K_1 + K_1 K_2 + K_w) - [H^+] (C_T K_2 + K_w) K_1 - K_1 K_2 K_w = 0 \quad (140)$$

Esta, que es la solución exacta del problema rara vez es necesaria pues en la mayoría de los problemas prácticos, se puede aproximar la solución dado que K_1 es mucho mayor que K_2 y K_w , y por lo tanto, puede resolverse el problema como si se tratara de un ácido monoprotico.

Antes de continuar debemos notar que la ecuación del balance de cargas, ecuación 139, indica que el pH de la solución se aproximará al del agua pura a medida que la presión parcial de CO_2 disminuye (lo que provoca que disminuyan las concentraciones de las otras especies carbonatadas).

13.10.3. Solución de $NaHCO_3$ en agua pura

Dado que el ion bicarbonato es anfotérico puede producir y consumir protones del medio según las reacciones:



La concentración total de protones en el agua estará dada por la diferencia entre los protones producidos y los consumidos, condición que se puede escribir como el balance de protones:

$$[H^+] = [CO_3^{2-}] + [HO^-] - [H_2CO_3] \quad (143)$$

Realizando las sustituciones apropiadas, usando las ecuaciones antes vistas, se puede escribir:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{\text{H}^+} - \frac{[\text{HO}^-] [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (144)$$

Reordenando los términos se obtiene:

$$[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1} \right) = K_2 [\text{HCO}_3^-] + K_w \quad (145)$$

Esta ecuación puede resolverse reordenando los términos y la solución es:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 [\text{HCO}_3^-] + K_w}{1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}}} \quad (146)$$

Expresión que puede simplificarse si la solución es más concentrada. Si la $[\text{HCO}_3^-]$ es mayor que K_1 , la fracción en el denominador es mucho mayor que 1 y por lo tanto se puede despreciar el 1. De la misma forma si se considera que $K_2 = 10^{-10.3}$ aparentemente, K_w en el numerador será menor que $K_2[\text{HCO}_3^-]$ cuando $[\text{HCO}_3^-]$ no es muy pequeña. Haciendo estas aproximaciones se obtiene la expresión siguiente:

$$[\text{H}^+] \cong \sqrt{K_1 K_2} \quad (147)$$

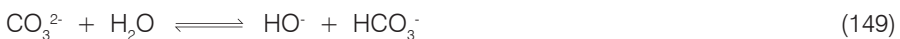
por lo tanto el pH está dado por:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 8.3 \quad (148)$$

Es importante notar que en las condiciones en que son válidas las aproximaciones hechas, el pH de la solución es independiente de la concentración del ion bicarbonato.

13.10.4. Solución de carbonato en agua pura

El ion carbonato es la base conjugada del ácido débil HCO_3^- ($\text{p}K = 10.7$) por lo que sus soluciones deberán ser alcalinas. Excepto en soluciones muy diluidas, el pH deberá ser lo suficientemente alto como para evitar la formación de cantidades apreciables de H_2CO_3 , por lo que trataremos el problema como si fuera una solución de una base monoprótica débil. El equilibrio de hidrólisis es:



La constante de hidrólisis está dada por:

$$K_h = \frac{[\text{HO}^-] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.3}} = 10^{-3.7} \quad (150)$$

Por ejemplo, si se desea calcular el pH de una solución $1.2 \cdot 10^{-3}$ M de Na_2CO_3 en agua pura es posible utilizar la ecuación 150 si se supone que la contribución de oxhidrilos del agua es despreciable. Por lo tanto, y empleando el método conocido, se obtiene:

$$K_h = \frac{[\text{HO}^-]^2}{1.2 \cdot 10^{-3} - [\text{HO}^-]} = 2.0 \cdot 10^{-4} \quad (151)$$

En este caso la aproximación:

$$[\text{HO}^-] \cong \sqrt{K_h C_s} \quad (152)$$

no es válida pues la solución es muy diluida. Al resolver la ecuación de segundo grado, ecuación 151, se obtiene que la $[\text{HO}^-] = 4.0 \cdot 10^{-4}$ que corresponde a un $\text{pOH} = 3.4$ o lo que es equivalente un $\text{pH} = 10.6$.

Este ejemplo muestra que las sales solubles del carbonato se encuentran entre las bases débiles más fuertes. El carbonato de sodio era conocido como “soda de lavado” pues se lo utilizaba para lavar por su alta alcalinidad lo que se reflejaba en una muy buena capacidad para disolver aceites y grasas.

13.10.5. Distribución de las especies carbonatadas en soluciones acuosas

En esta sección nos ocuparemos de estudiar las formas en que las concentraciones de las distintas especies carbonatadas en solución son afectadas por el pH de la misma. Esta información es crítica para comprender la química de las aguas naturales y la fisiología del intercambio de CO_2 entre el aire y la sangre.

Las ecuaciones que describen estos equilibrios en forma exacta son innecesariamente complicadas pues el grado de precisión que se obtiene es mucho mayor que la precisión con que se conocen las constantes de equilibrio correspondientes. Por este motivo es que utilizaremos, siempre que sea posible, las expresiones aproximadas.

13.10.5.1. Sistemas abiertos y cerrados

Antes de comenzar el estudio propuesto se debe mencionar un punto que complica un poco las cosas. En efecto, si una solución que contiene carbonatos se alcaliniza, el equilibrio (ecuación 132 que repetimos aquí):



se desplaza hacia la derecha. Luego, mientras la $\text{CT} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-5}$ cuando el agua pura alcanza su equilibrio con la atmósfera, el carbonato total (ecuación 138) excederá la del H_2CO_3^* si el pH de la solución es lo suficientemente alto como para promover la

formación de bicarbonatos y carbonatos. En otras palabras, las soluciones alcalinas de carbonatos continuarán absorbiendo dióxido de carbono de la atmósfera hasta el límite de la solubilidad de las sales que se forman. En relación con este hecho está el fundamento de la determinación de dióxido de carbono en solución por formación del precipitado blanco de carbonato de calcio.

Por lo tanto, antes de estudiar las variaciones de concentraciones de estas especies en solución, es necesario decidir si la solución que estudiaremos estará o no en equilibrio con la atmósfera. Si el sistema es *abierto*, es decir, la solución está en equilibrio con la atmósfera la C_T cambiará con el pH. Si por el contrario, la C_T se mantiene constante, el sistema es *cerrado*. En los casos prácticos la decisión sobre si el sistema es abierto o cerrado depende de muchos factores. En principio la velocidad con que el dióxido de carbono es absorbido por la solución no es un proceso muy rápido y por lo tanto, si se desea realizar una titulación rápida el sistema puede considerarse cerrado.

En un sistema abierto la P_{CO_2} se mantiene constante tal como en el caso del agua en un recipiente abierto, un río, el mar o un lago. En un sistema cerrado el transporte de dióxido de carbono entre la atmósfera y el sistema es muy lento o inexistente por lo que la P_{CO_2} cambiará hasta que se alcance el equilibrio de distribución de todas las especies que se forman. Ejemplos de sistemas cerrados, en este sentido, son las profundidades de los mares y el aire contenido en los suelos.

Cada uno de estos sistemas puede, a su vez, ser clasificados como homogéneos o heterogéneos según sea necesario considerar a los carbonatos sólidos como parte del equilibrio. Por ejemplo, el agua en las profundidades de algunos lagos con fondo de piedra caliza es un caso en el que el sistema debe considerarse heterogéneo.

13.10.5.2. Sistemas cerrados

La variación de la concentración total en función del pH para un sistema cerrado es básicamente el mismo que para cualquier ácido diprótico. Los dos pK_a junto con C_T determinan la distribución de las especies carbonatadas. En lo que sigue consideraremos soluciones que contienen 10^{-5} M de CO_2 que es la concentración que corresponde al equilibrio con la atmósfera.

El *balance de protones* es en esencia el balance de material para esta especie. Un ejemplo trivial de este balance es el caso del agua pura en la que se cumple que $[H^+] = [HO^-]$. Este balance nos dice que cada vez que un protón se forma también aparece un ion oxhidrilo. Note que el agua misma no aparece en el balance pues las especies que contienen hidrógeno e inicialmente presentes en el sistema definen lo que usualmente se denomina nivel de *referencia de protones*. Luego, la idea es colocar de un lado del signo igual a todas las especies que contienen más protones que la de referencia y del otro las que contienen menos.

Para una solución de dióxido de carbono en agua pura las sustancias de referencia de protones son el agua y el ácido carbónico, y la expresión del balance de protones resulta:

$$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (153)$$

El factor 2 es debido a que esta sustancia consume 2 protones para ser llevado al nivel de referencia (H_2CO_3). Dado que la solución es ácida es posible despreciar en la ecuación 153 todos los términos de la derecha excepto el $[\text{HCO}_3^-]$.

Para una solución de NaHCO_3 en agua pura el balance de protones está dado por:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-] \quad (154)$$

A todas las concentraciones, excepto las más bajas, la solución estará bien regulada, en cuanto al pH se refiere, y el efecto más importante de cambiar la concentración del anión será alterar la autoprotólisis del HCO_3^- por lo que la solución estará muy próxima a la neutralidad. Por esto es posible despreciar términos en la ecuación 154 y llegar a la relación:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cong [\text{CO}_3^{2-}] \quad (155)$$

En una solución de Na_2CO_3 el balance de protones está dado por:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-] \quad (156)$$

Las simplificaciones apropiadas dependerán de la concentración de la solución. Por ejemplo, para altas concentraciones ($C_T > 10^{-3} \text{ M}$) se puede escribir que:

$$\frac{1}{2} [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cong [\text{HO}^-] \quad (157)$$

En el rango de concentraciones $10^{-4} \text{ M} > C_T > 10^{-7} \text{ M}$, el pH menor reducirá la importancia del CO_3^{2-} y podremos escribir:

$$[\text{HCO}_3^-] \cong [\text{HO}^-] \quad (158)$$

El tercer caso es trivial y corresponde a una solución extremadamente diluida de NaHCO_3 que al agua pura y $[\text{HO}^-] = [\text{H}^+]$.

13.10.5.3. Sistemas abiertos

Si el sistema se puede equilibrar con la atmósfera vale que:

$$-\log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 5 \quad (159)$$

Reemplazando esta concentración en la expresión de K_1 (ecuación 135) y reordenando los términos se tiene que:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{10^{-5} K_1}{[\text{H}^+]} \quad (160)$$

de modo que:

$$-\log [\text{HCO}_3^-] = 5 - \text{pH} + \text{p}K_1 = 11.3 - \text{pH} \quad (161)$$

De la misma forma puede escribirse para el ion carbonato:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{10^{-5} K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \quad (162)$$

por lo tanto:

$$-\log [\text{CO}_3^{2-}] = 5 + \text{p}K_1 + \text{p}K_2 - 2 \text{pH} = 21.6 - 2 \text{pH} \quad (163)$$

Dado que este es un sistema abierto la condición que indica que la concentración total debe permanecer constante no es válida y todas las especies muestran una dependencia lineal con el pH.

Para examinar la forma en que el pH de la solución de dióxido de carbono depende de la presión parcial del gas es posible combinar la expresión de la ley de Henry (ecuación 133) con el balance de protones:

$$[\text{H}^+] \cong [\text{HCO}_3^-] \quad (164)$$

La combinación de la ley de Henry y el balance de protones da como resultado:

$$[\text{H}^+]^2 \cong K_1 K_H P_{\text{CO}_2} \quad (165)$$

Utilizando el valor aceptado de $K_H = 10^{-1.5}$ la ecuación anterior se convierte en:

$$\text{pH} \cong 3.9 - \frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2} \quad (166)$$

El resultado que se acaba de obtener muestra que un cambio de 100 veces en la presión parcial del dióxido de carbono solamente cambiará en un factor de 10 la concentración de protones en la solución. Esto significa que una solución saturada de dióxido de carbono puede actuar como solución reguladora aún en ausencia de carbonatos disueltos.

13.10.5.4. Comparación de sistemas cerrados y abiertos

La diferencia más llamativa entre los sistemas cerrados y abiertos es que para estos últimos la concentración de iones carbonato aumenta sin otro límite que el impuesto por la solubilidad, a medida que el pH aumenta. Obviamente la provisión de dióxido de carbono está a cargo de la atmósfera.

En la *Tabla 13.9* se comparan la concentración total y el pH de soluciones en sistemas abiertos y cerrados. Estos resultados clarifican más las diferencias entre ambos tipos de sistema.

Un análisis detallado de los resultados de la *Tabla 13.9* indica que el pH es mayor si el sistema es cerrado aún cuando la concentración total de carbonato sea mayor que en el sistema abierto. Una consecuencia de este efecto es que a medida que el agua subterránea asciende desde la profundidad de la tierra se comporta como un sistema cerrado; sin embargo en cuanto emerge en una fuente surgente y se pone en contacto con la atmósfera su bajo pH produce una fuerte erosión disolviendo los depósitos de piedra caliza que pueda haber en la zona produciendo grandes cavernas.

Otro aspecto de carácter ambiental es que el pH del agua pura expuesta a la atmósfera será ácido (5.7) y hasta tanto el agua no adquiera alguna alcalinidad (Na^+ , Ca^{2+} , etc.) el pH será independiente de si el sistema es abierto o cerrado. En este sentido es de esperar que el agua de lluvia sea ligeramente ácida.

Solución	C_{T,CO_2}		pH	
	cerrado	abierto	cerrado	abierto
H_2CO_3	$10^{-5.0}$	$10^{-4.9}$	5.7	5.7
NaHCO_3	$10^{-5.0}$	$10^{-4.7}$	7.6	6.3
Na_2CO_3	$10^{-5.0}$	$10^{-4.5}$	9.0	6.6

Tabla 13.9: Comparación de los sistemas abierto y cerrado que contienen carbonatos.

13.10.6. Alcalinidad y acidez de aguas que contienen carbonatos

Los conceptos de *alcalinidad* (capacidad para neutralizar ácidos) y *acidez* (capacidad para neutralizar bases) son de extrema importancia para caracterizar el estado químico de las aguas naturales que siempre contienen dióxido de carbono y carbonatos. Otros sistemas reguladores también están presentes, pero según muestran los

resultados de la *Tabla 13.6* son menos importantes. Sin embargo, en algunos casos especiales no pueden ser despreciados pues sus concentraciones adquieren valores elevados tal como ocurre en las aguas de desechos industriales.

Si se considera una solución que contiene solamente carbonatos ésta puede ser caracterizada a cualquier pH como una mezcla de dióxido de carbono a una concentración C_p junto con cantidades arbitrarias de una solución de una base fuerte como el NaOH. El balance de carga de esta solución está dado por:

$$[H^+] + [Na^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [HO^-] \quad (167)$$

La alcalinidad, definida como la cantidad de ácido fuerte requerida para titular la solución hasta el punto de equivalencia dado por el pH de una solución de $H_2CO_3^*$ puro, está dada por la cantidad de Na^+ presente, por lo tanto se puede escribir que:

$$[Alc] = [Na^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [HO^-] - [H^+] \quad (168)$$

La alcalinidad, Alc, y acidez de una solución siempre están definidas con respecto a algún nivel de referencia de protones arbitrario, es decir un pH dado. Este pH es el que se toma como punto final de una titulación realizada con ácido o base fuerte (según que se determine la acidez o alcalinidad). Para aguas conteniendo un sistema diprótico como el carbonato, se han definido tres valores de pH de referencia. Por lo tanto, la acidez y alcalinidad que se determinen dependerán del pH de referencia elegido. Los pH elegidos corresponden aproximadamente a los valores que se muestran en la *Tabla 13.9* para sistemas cerrados. En aguas naturales las concentraciones equivalentes de carbonato y bicarbonato serán mayores debido a la disolución de sedimentos.

Los indicadores usualmente utilizados para detectar el punto final de estas titulaciones son el anaranjado de metilo ($pK_a = 4.5$) y la fenolftaleína ($pK_a = 8.3$). Los valores de pH 4.5 y 8.3 se conocen como puntos finales de anaranjado de metilo y fenolftaleína respectivamente y sirven como definiciones operacionales de dos de los tres pH de referencia para definir la acidez y la alcalinidad del sistema del carbonato. El tercer punto de referencia que corresponde a una solución de carbonato de sodio en agua pura, ocurre a un pH tan alto (10 - 11) que su detección es poco confiable mediante una titulación convencional realizada al aire.

Todas las aguas naturales han adquirido alguna cantidad de electrolitos de modo que muestran cierta alcalinidad que puede ser titulada con un ácido fuerte usando como indicadores al anaranjado de metilo y la fenolftaleína. Las siguientes definiciones son ampliamente utilizadas y es importante su conocimiento para analizar los resultados que se reportan para describir el comportamiento de las aguas naturales.

- *Alcalinidad total*: es la cantidad de ácido fuerte requerida para titular una solución hasta un pH de 4.5. Al llegar a este valor de pH todas las especies carbonatadas se encuentran totalmente protonadas.

- *Alcalinidad de carbonato*: se refiere a la cantidad de ácido fuerte requerido para titular la solución hasta el punto final dado por la fenolftaleína. En este punto todo el carbonato ha sido convertido a HCO_3^- . Si el pH de la solución inicial es menor que 8.3 la alcalinidad del carbonato es cero o negativa.

- *Acidez total*: es el número de moles/litro de solución de HO^- que se debe agregar a la solución para elevar el pH hasta 10.8 o al valor de pH que se considere corresponde a la solución de carbonato de sodio puro.

- *Acidez de CO_2* : es la cantidad de HO^- requerida para titular una solución hasta $\text{pH} = 8.3$. Obviamente se supone que el pH inicial es menor que este valor. Una solución de este tipo contiene mayoritariamente H_2CO_3 y la titulación consiste en convertir el H_2CO_3 en HCO_3^- .

- *Alcalinidad cáustica*: es la cantidad de ácido requerida para reducir el pH de una solución alcalina hasta el valor de 10.8. Una solución que presenta alcalinidad cáustica debe contener cantidades significativas de una base más fuerte que el ion carbonato.

- *Acidez mineral*: es la cantidad de HO^- requerida para elevar el pH de una solución ácida hasta el valor de 4.5. Una solución de este tipo debe contener un ácido más fuerte que el carbónico, usualmente un ácido mineral como el ácido sulfúrico o el nítrico. Los drenajes de las minas y la lluvia ácida presentan estos ácidos en sus composiciones.

En la *Tabla 13.10* se resumen todas estas definiciones mediante los respectivos balances.

Punto de equivalencia	Condición de protones	Definición
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = 4.5$	$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$	acidez total: $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-] = [\text{H}^+]$ acidez mineral: $[\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HO}^-]$
$\text{pH}_{\text{HCO}_3^-} = 8.3$	$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-]$	alcalinidad de carbonato: $[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HO}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$ acidez de CO_2 : $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HO}^-]$
$\text{pH}_{\text{CO}_3^{2-}} \cong 10.8$	$[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-]$	alcalinidad cáustica: $[\text{HO}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$ acidez total: $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{HO}^-]$

Tabla 13.10: Resumen de las distintas definiciones dadas para caracterizar aguas naturales.

Problemas y preguntas

13.1. Problemas resueltos

P-1: Calcule la $[H^+]$, el pH, el pOH y la $[OH^-]$ de una solución 0.001 M de ácido clorhídrico (HCl).

Como el ácido clorhídrico es un ácido fuerte está totalmente disociado. $[H^+]$ será igual a la concentración del ácido = 0.001 M y el $pH = -\log [H^+] = 3$.

El pH y el pOH están vinculados por la relación: $pH + pOH = 14$ por lo que resulta que $pOH = 14 - 3 = 11$. La $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-11}$ M.

P-2: Calcule el pH de las soluciones de NaOH cuyas concentraciones son: a) 1 M; b) 0.4 M y c) $4.5 \cdot 10^{-3}$ M.

Como el NaOH es una base fuerte se encuentra totalmente disociada lo que implica que la $[OH^-]$ es igual a la concentración de la base en cada caso.

a) $[OH^-] = 1$; $pOH = -\log [OH^-] = -\log 1 = 0$; $pH = 14 - pOH = 14$.

b) $[OH^-] = 0.4$; $pOH = -\log [OH^-] = -\log 0.4 = 0.398$; $pH = 14 - pOH = 13.6$.

c) $[OH^-] = 4.5 \cdot 10^{-3}$; $pOH = -\log [OH^-] = -\log 4.5 \cdot 10^{-3} = 2.35$; $pH = 14 - pOH = 11.65$

P-3: Determine la $[H^+]$ de una solución de ácido acético (AcH) de concentración 0.2 M sabiendo que la constante de disociación del ácido acético es $1.8 \cdot 10^{-5}$.

La reacción de disociación del ácido acético, que es un ácido débil, es la siguiente:



La constante de equilibrio en función de las concentraciones está dada por:

$$K_a = \frac{[Ac^-] [H^+]}{[HAc]} \quad (2)$$

Suponiendo que la concentración inicial del ácido es C_o y que en el equilibrio se han disociado x mol/L del mismo, la concentración remanente es $(C_o - x)$ para el HAc y de acuerdo con la estequiometría de la reacción han aparecido x mol/L de Ac^- y x mol/L de H^+ . Reemplazando en la constante de equilibrio se obtiene:

$$K_a = \frac{x^2}{(C_o - x)} \quad (3)$$

Para poder calcular x se debe resolver la ecuación de 2do. grado resultante:

$$x^2 + K_a x + K_a C_o = 0 \quad (4)$$

Las soluciones posibles de esta ecuación están dadas por la expresión:

$$x_{1,2} = -\frac{K_a}{2} \pm \frac{\sqrt{(K_a)^2 + 4K_a C_o}}{2} \quad (5)$$

Reemplazando los valores numéricos dados en el enunciado: $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ y $C_o = 0.2 \text{ M}$ se obtienen: $x_1 = -1.9 \cdot 10^{-3}$ y $x_2 = 1.888 \cdot 10^{-3}$. La solución x_1 es negativa por lo que se descarta resultando la raíz x_2 la solución buscada.

La concentración de H^+ en el equilibrio es x_2 es decir $[H^+] = 1.888 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

P-4: Calcule el pH y el porcentaje de hidrólisis que ocurre en una solución de NH_4Cl 0.2 M . Para el NH_3 el valor de $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Para el caso del NH_4Cl los iones presentes en la solución, originados por la disociación completa de la sal, son NH_4^+ y Cl^- . Como el ion cloruro proviene de un ácido fuerte no sufre reacción de hidrólisis y solamente debe considerarse al ion amonio. La reacción dominante es entonces:



La constante de hidrólisis de la base está dada por:

$$K_h = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[OH^-]}{[OH^-]} \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad (7)$$

El segundo miembro de la ecuación anterior resulta de multiplicar y dividir por la $[OH^-]$ lo que no afecta la igualdad. Como la constante de disociación de la base está dada por:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (8)$$

También se sabe que $K_w = [H^+][OH^-]$. Reemplazando en la constante de hidrólisis resulta:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad (9)$$

Si de la concentración inicial de ion amonio, C_o , se hidrolizan $x \text{ mol/L}$ en el equilibrio quedan $(C_o - x) \text{ mol/L}$ y han aparecido $x \text{ mol/L}$ de amoníaco y $x \text{ mol/L}$ de protones. Reemplazando en la expresión anterior se obtiene:

$$K_h = \frac{x^2}{(C_o - x)} = 5.6 \cdot 10^{-10} \quad (10)$$

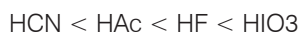
Resolviendo la ecuación de 2do. grado resultante se encuentra que una raíz es negativa y se descarta, la raíz positiva es $x = 1.058 \cdot 10^{-5}$ que es el valor de la $[H^+]$. Por lo tanto el pH resulta: $pH = -\log [H^+] = -\log 1.058 \cdot 10^{-5} = 4.97$. El porcentaje de hidrólisis está dado por:

$$\% \text{ hidrólisis} = 100 \frac{\text{cantidad hidroliz.}}{\text{cantidad total}} \quad (11)$$

En este caso, la cantidad hidrolizada es $x = 1.058 \cdot 10^{-5}$ y la cantidad total es C_o , por lo tanto el % de hidrólisis resulta ser $5.29 \cdot 10^{-3} \%$.

P-5: Ordenar los siguientes ácidos en orden creciente de fuerza ácida: HF, $K_a = 6.7 \cdot 10^{-4}$; HAc, $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$; HCN, $K_a = 4.9 \cdot 10^{-10}$; HIO₃, $K_a = 0.17$.

La fuerza de los ácidos se mide por el valor de sus constantes de disociación. A mayor valor de constante corresponde mayor fuerza ácida. Por lo tanto, los ácidos dados se ordenan según fuerza creciente de la siguiente manera:



P-6: Calcule el porcentaje de ionización de una solución de ácido cianhídrico, HCN, si la concentración del ácido es: a) 0.1 M y b) 10^{-4} M. La constante de disociación del ácido es $4.9 \cdot 10^{-10}$.

La reacción de disociación del ácido es la siguiente:



y la constante de equilibrio correspondiente está dada por:

$$K_a = \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN]} \quad (13)$$

Siguiendo el razonamiento habitual para estos casos se llega a la siguiente expresión de la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{x^2}{(C_o - x)} \quad (14)$$

para hallar el valor de x , que en este caso es $[H^+] = [CN^-]$, se debe resolver la ecuación de 2do. grado:

$$x^2 + K_a x + K_a C_o = 0 \quad (15)$$

Las soluciones de la ecuación son, descartando las raíces negativas: a) $x = 7.0 \cdot 10^{-6}$ M y b) $2.2 \cdot 10^{-7}$ M. El porcentaje de disociación se obtiene en cada caso de la expresión:

$$\% \text{ diso.} = 100 \frac{\text{HCN disociado}}{\text{HCN total}} \quad (16)$$

Reemplazando los resultados obtenidos se tiene en cada caso: a) $\% \text{ diso.} = 7. \cdot 10^{-3} \%$; y b) $\% \text{ diso.} = 0.22 \%$.

Note el aumento del porcentaje de ácido disociado por efecto de la dilución. Si la concentración inicial del ácido fuera del orden de 10^{-8} M el porcentaje de disociación aumenta hasta un 20%.

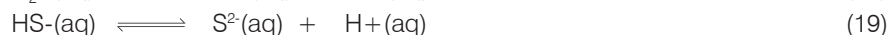
Otro punto interesante de notar es que en la ecuación 14 es posible realizar una aproximación si $C_o \gg x$. En el caso a) esto es posible pues $0.1 \text{ M} \gg x$ en cuyo caso la expresión obtenida es la siguiente:

$$x \cong \sqrt{K_a C_o} \quad (17)$$

Reemplazando los valores dados resulta $x = 7. \cdot 10^{-6}$ M, que es el mismo valor obtenido con la ecuación completa. Lo mismo ocurre para el caso b) donde esta aproximación produce un valor de $x = 2.2 \cdot 10^{-7}$ M, el que también coincide con el valor exacto. Si la concentración inicial del ácido fuera del orden de 10^{-8} M la aproximación deja ser válida o al menos se cometería un error de aproximadamente el 11% si se la utiliza.

P-7: Calcule la $[H^+]$ y el pH de una solución de H_2S 0.2 M. Los valores de K_1 y K_2 para este ácido son $1 \cdot 10^{-7}$ y $1.2 \cdot 10^{-13}$ respectivamente.

Las reacciones de disociación se pueden representar mediante las siguientes ecuaciones:



Debido a que la K_2 es un millón de veces más pequeña que la K_1 podemos suponer que todos los H^+ que aparecen en el medio se deben a la primera reacción de disociación, ecuación 18, e ignorar la existencia de la segunda disociación, ecuación 19. La expresión para K_1 es la siguiente:

$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 1.0 \cdot 10^{-7} \quad (20)$$

En este caso, dado el valor tan pequeño de la constante de disociación, en comparación con la concentración inicial del ácido, $C_o = 0.2 \text{ M}$, es posible utilizar la expresión aproximada que es igual a la expresión 17 obtenida en el problema anterior. Reemplazando los valores numéricos dados en el enunciado se obtiene $x = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, es decir que $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

El pH de la solución resulta de reemplazar la concentración de protones obtenida en la expresión que define el pH con lo que se obtiene el valor 3.85.

P-8: Calcule el pH de una solución de ácido sulfuroso (H_2SO_3) 0.1 M. Las constantes de disociación de este ácido son: $K_1 = 1.25 \cdot 10^{-2}$ y $K_2 = 5.6 \cdot 10^{-8}$.

Dada la gran diferencia en los valores de las constantes de disociación es posible despreciar la segunda disociación con lo que la reacción que interesa es:



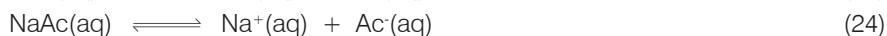
La expresión de la constante de equilibrio es, para esta reacción:

$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1.25 \cdot 10^{-2} \quad (22)$$

En este caso no es posible utilizar la expresión aproximada 17 pues la constante de disociación y la concentración inicial del ácido no son muy diferentes. Por lo tanto se debe utilizar la expresión completa y debemos resolver la ecuación de 2do. grado dada en la ecuación 15. El valor de $[\text{H}^+]$ resulta 0.0296 M y por lo tanto, el pH de la solución resulta 1.53.

P-9: Calcular la $[\text{H}^+]$ y el pH de una mezcla reguladora formada por 0.2 moles de ácido acético (HAc) y 0.4 moles de acetato de sodio (NaAc), disueltos en un litro de agua destilada. La constante de disociación del ácido acético es $1.8 \cdot 10^{-5}$.

Las reacciones que debemos tener en cuenta son, por un lado la disociación completa de la sal pues es un electrolito fuerte, y por el otro, la disociación parcial del ácido acético pues es un ácido débil. Las ecuaciones que representan ambos procesos son las siguientes:



En el inicio se tiene que $[\text{HAc}] = 0.2 \text{ M}$ y la $[\text{Ac}^-] = 0.4 \text{ M}$, el ácido está poco disociado mientras que la sal, al disociarse totalmente, provee la totalidad de los iones acetato presentes. Con estos datos se puede preparar la siguiente tabla:

moles iniciales	HAc(aq)	\rightleftharpoons	H ⁺ (aq)	+	Ac ⁻ (aq)
moles que reaccionaron	0.2		0		0.4
moles en el equilibrio	-x		+x		+x
	0.20 - x		x		0.40 + x

Como la constante de disociación del ácido es muy pequeña comparada con las concentraciones iniciales, es posible despreciar x frente a 0.20 y 0.40; reemplazando en la expresión de la constante de disociación del ácido se tiene que:

$$K_a = \frac{[H^+][AC^-]}{[HAc]} = \frac{0.4x}{0.2} = 0.2x \quad (25)$$

Reemplazando el valor de la constante de equilibrio y despejando x se obtiene $x = 9.0 \cdot 10^{-6}$ M y por lo tanto, el pH = 5.05.

P-10: Se desea preparar una solución reguladora con ácido acético y acetato de sodio de modo que el pH de la solución resultante sea 5. Calcule las concentraciones de ácido y sal de las soluciones que necesita mezclar para lograr este objetivo.

La reacción que aporta los protones al medio es la disociación del ácido cuya ecuación es:



La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_a = \frac{[H^+][AC^-]}{[HAc]} \quad (27)$$

Tal como se vio en el problema anterior, es posible utilizar la expresión aproximada:

$$[H^+] = K_a \frac{[HAc]}{[Ac^-]} \quad (28)$$

Dado que se desea preparar una solución cuyo pH = 5 esto significa que la [H⁺] deseada debe ser 10⁻⁵ M. Reemplazando en la ecuación 28 y despejando la relación de concentraciones se obtiene:

$$\frac{[HAc]}{[Ac^-]} = 0.55 \quad (29)$$

La ecuación 29 indica que cualquier solución que se prepare en la que la relación de concentraciones sea 0.55 dará como resultado una solución con pH = 5. Supongamos que se tiene una solución de acetato de sodio de concentración 0.1 M, es decir [Ac⁻] = 0.1 M, esto significa que la solución del ácido debe ser de concentración 0.1 M x 0.55 = 0.055 M.

13.2. Problemas propuestos

P-11: Calcule el pH de una solución de NaOH 0.15 M.

Respuesta: 13.17

P-12: Calcule el pH y el porcentaje de hidrólisis que ocurre en una solución de NaAc 10^{-3} M. $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Respuesta: 7.87; $7.5 \cdot 10^{-2}\%$.

P-13: Calcule la concentración de protones y el pH de una solución de amoníaco 0.2 M. $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Respuesta: $5.13 \cdot 10^{-12}$; 11.28.

P-14: Calcule el pH de una solución de ácido benzoico (este ácido monoprótico se puede representar como HBen) cuya concentración es 0.072 M. $K_a = 6.4 \cdot 10^{-5}$.

Respuesta: 2.68.

P-15: En una solución de un ácido monoprótico cuya concentración es 0.001 M, el ácido está disociado en un 34%. Calcule la constante de disociación de este ácido.

Respuesta: $1.8 \cdot 10^{-4}$.

P-16: Calcule las concentraciones de los iones H^+ , HA^- y A^{2-} en una solución 0.1 M del ácido débil H_2A sabiendo que las constantes de disociación valen, respectivamente, $K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$ y $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$.

Respuesta: $[H^+] = [HA^-] = 4.5 \cdot 10^{-3}$ M; $[A^{2-}] = K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$ M.

P-17: Calcule el pH de una solución que es 0.25 M en ácido acético y 0.15 M en acetato de sodio.

Respuesta: 4.52.

P-18: Calcule el pH de una solución que es 0.25 M en amoníaco y 0.15 M en cloruro de amonio.

Respuesta: 9.48.

P-19: Calcule la $[H^+]$ y el pH de una solución 0.2 M de ácido dicloroacético (ácido monoprótico) que contiene también 0.1 M de dicloroacetato de sodio. El valor de $K_a = 5.5 \cdot 10^{-2}$.

Respuesta: 0.053 M; 1.28.

P-20. a) Hallar $[H^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH para el agua pura a 25 °C

b) ¿Qué pH tiene una solución neutra a 50 °C? $K_w = 5.35 \cdot 10^{-14}$

Respuesta: a) $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$ pH= 7 = pOH; b) 6.64

P-21. a) Calcular $[H^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH para una solución 0.1 M de HNO_3 .

b) ¿Qué pH tiene una solución de HNO_3 $5 \cdot 10^{-8} M$?

c) Si fuera $[H^+] = 1.3 M$ ¿Cuál sería el pH?

Respuesta: a) $[H^+] = 0.1 M$ $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-13} M$ pH= 1 pOH= 13; b) 6.9; c) -0.11

P-22. El pH de una solución de ácido cianhídrico ($HCN_{(ac)}$) a 25 °C es 5.07. ¿Cuál es su concentración?

Respuesta: 0.14 M

P-23. El ácido sulfúrico se comporta solo, en su primera disociación, como ácido fuerte. Hallar el pH de una solución 0.020 M.

Respuesta: 1.58

P-24. a) Una solución de NaOH de concentración desconocida se tituló con 20.00 mL de solución de HCl 0.150 M, gastándose 21.00 mL de base. ¿Cuál era la concentración de la solución de NaOH? ¿Y su pH?

b) Si esa solución básica se preparó a partir de 10.00 mL de una solución más concentrada, llevando a volumen final de 250 mL con agua, ¿cuál fue la dilución efectuada? ¿Cuál era la concentración de la solución concentrada?

Respuesta: a) 0.143 M y pH= 13.16; b) d= 1/25 y 3.58 M

P-25. ¿Cómo corregiría 200 mL de solución de ácido clorhídrico:

a) 0.15 M

b) 0.05 M

Si pretende aproximarlas a 0.10 M? Dispone de agua destilada y ácido clorhídrico 10 M. Suponga volúmenes aditivos.

Respuesta: a) 100 mL de agua; b) 1 mL de ácido concentrado

P-26. Se mezcló 100 mL de HCl 0.20 M con 50 mL de NaOH 0.25 M y se le agregó 100 mL de agua destilada. Hallar el pH de la solución resultante. Suponer volúmenes aditivos.

Respuesta: 1.52

P-27. Calcular el pH de las siguientes soluciones salinas cuya concentración es 0.1 M:

- a) Acetato de sodio
- b) Cloruro de amonio
- c) Acetato de amonio
- d) Cloruro de sodio

Respuesta: a) 8.87; b) 5.10; c) 7; d) 7

P-28. Un litro de una solución reguladora (buffer) contiene 0.20 mol de ácido propiónico y 0.25 mol de propionato de sodio. La constante de ionización para el ácido propiónico es $K_a = 1.34 \cdot 10^{-5}$

- a) Calcular el pH de la reguladora.
- b) Calcular el pH de la misma después de agregarle, a 100 mL, 0.001 mol de HCl.
- c) Calcular el pH de la misma después de agregarle, a 100 mL, 0.001 mol de NaOH.
- d) El indicador rojo de metilo vira del rojo al amarillo al aumentar el pH, entre 4.2 y 6.2. ¿Qué color dará en las soluciones anteriores?
- e) Calcule el pH, si a 100 mL de solución de HCl del mismo pH que la reguladora le hace los mismos agregados de ácido y base (despreciando el cambio de volumen). Compare con la reguladora.

Respuesta: a) 4.97; b) 4.93; c) 5.01; d) Naranja; e) 2 y 12.

P-29. a) Calcular el pOH de una disolución buffer, que es 0.1 M de amoníaco y 0.2 M de cloruro de amonio. Indicar el rango de regulación.

- b) Calcular el pH de la solución reguladora anterior luego de agregar:
 - b₁) 0.01 mol de H^+ a 1 litro de la reguladora
 - b₂) 0.01 mol de OH^- a 1 litro de la reguladora

Respuesta: a) 5.04. Rango de regulación 4.74 ± 1 ; b1) 8.89; b2) 9.02

P-30. ¿Cuál es la solubilidad del sulfato de bario en agua?

Respuesta: $1 \cdot 10^{-5}$ M

P-31. Para CaF_2 , calcule:

- a) Solubilidad en agua y $[F^-]$ si es la única sal presente
 - b) Solubilidad y $[F^-]$ en una solución 0.10 M de $CaCl_2$
- Explique la diferencia de resultados.

Respuesta: a) $2.31 \cdot 10^{-4}$ M y $[F^-] = 4.61 \cdot 10^{-4}$ M; b) $1.11 \cdot 10^{-5}$ M y $[F^-] = 2.22 \cdot 10^{-5}$ M. Por efecto ion común, disminuye la solubilidad y el equilibrio se desplaza a la izquierda por el aumento en la concentración de Ca^{2+} .

P-32. a) Para $Mg(OH)_2$ $K_{ps} = 8.9 \cdot 10^{-12}$ Considere que lo que se disuelve en agua está totalmente dissociado en iones. Calcule el pH de la solución saturada.

b) Calcule $[Mg^{2+}]$ si se agregó NaOH hasta tener teóricamente $[OH^-] = 0.01$ M. Sin hacer más cálculos responda: La concentración de Mg^{2+} ¿aumentó, disminuyó o permaneció igual? La cantidad de sólido ¿aumentó, disminuyó o permaneció igual?

Respuesta: a) 10.41; b) $8.9 \cdot 10^{-8}$ M

P-33. Supongamos que a un litro de solución de K_2CrO_4 0,02 M se le agrega $AgNO_3$. ¿Qué puede precipitar, si es posible?

Despreciando el cambio de volumen, predecir qué ocurrirá si se agrega:

a) 0.01 mol de $AgNO_3$

b) 10^{-6} mol de $AgNO_3$

¿Qué observará en cada caso?

Respuesta: a) Precipita Ag_2CrO_4 ; b) No precipita Ag_2CrO_4

P-34. Justificar el carácter ácido base de una solución acuosa de :

a) H_2S (dis) $ka_1 = 9.1 \cdot 10^{-8}$ $ka_2 = 1.2 \cdot 10^{-12}$

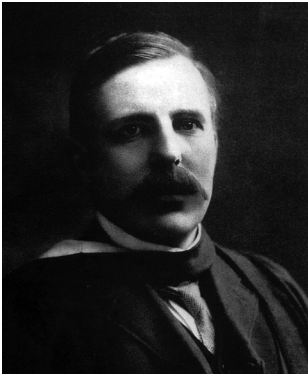
b) Na_2SO_3 $ka_1 = 1.7 \cdot 10^{-2}$ $ka_2 = 5 \cdot 10^{-6}$

c) $H_2PO_4^-$ $ka_1 = 7.5 \cdot 10^{-3}$ $ka_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$ $ka_3 = 1.0 \cdot 10^{-12}$

Respuesta: a) ácido; b) básico; c) ácido

Los protagonistas

Ernest Rutherford (1871 - 1937)



Rutherford fue un consumado experimentalista responsable de una serie de descubrimientos muy importantes en los campos de la radioactividad y la física nuclear. Él descubrió los rayos alfa y beta, enunció la ley de decaimiento radioactivo e identificó a las partículas alfa como núcleos de helio. Aún más importante fue su modelo de la estructura nuclear del átomo.

Nació en una granja en Nueva Zelanda siendo el segundo de doce hermanos. Obtuvo su grado universitario en la Universidad de Nueva Zelanda y en sus comienzos se dedicó a la docencia en escuelas de la zona. Continuó en esta tarea hasta que obtuvo una beca para convertirse en el primer alumno graduado de J. J. Thomson en la Universidad de Cambridge, más precisamente en el Laboratorio Cavendish.

Allí comenzó sus estudios sobre la transmisión de las ondas de radio, se unió a Thomson en sus estudios sobre la conducción de la electricidad en gases y luego se dedicó al campo de la radioactividad recién inaugurado por Henri Becquerel y Pierre y Marie Curie.

A través de toda su carrera mostró una gran habilidad para trabajar creativamente con asociados, algunos de los cuales ya estaban estable-

cidos en instituciones de prestigio y otros que él mismo atrajo a Cambridge como estudiantes de doctorado o postdoctorado.

Su primer cargo académico lo obtuvo en la Universidad McGill en Montreal, Canadá. Allí trabajó con Frederick Soddy en el campo del decaimiento radioactivo. En la Universidad de Manchester colaboró con Hans Geiger (el inventor del famoso contador de radioactividad), Niels Bohr y H. G. J. Moseley (quién obtuvo la primera evidencia experimental de los números atómicos).

Durante la Primera Guerra Mundial el grupo de trabajo de Manchester fue disuelto y se dedicó a resolver el problema de cómo detectar submarinos. Después de la guerra sucedió a Thomson en la cátedra Cavendish de Cambridge y nuevamente reunió un muy activo grupo de trabajo que incluyó a James Chadwick que fue el descubridor del neutrón.

Tal como lo hizo su mentor Thomson, Rutherford obtuvo muchos honores entre los cuales, el más importante, fue el Premio Nobel de Física en 1908. A raíz de esto fue hecho caballero y más tarde un par en la Cámara de los Lores del Parlamento Inglés. Como último honor fue sepultado en la Abadía de Westminster.

Capítulo 14

Estado coloidal

En los *Capítulos 11 y 13* estudiamos sistemas que definimos como mezclas homogéneas, es decir soluciones. Estos sistemas se producen cuando las partículas del soluto tienen dimensiones moleculares o han alcanzado un grado de división muy grande (partículas del tamaño de iones). Las soluciones representan una situación extrema en los casos de mezclas que se pueden realizar, por ejemplo una sal disuelta en agua. En el otro extremo tenemos mezclas netamente heterogéneas en las cuales las partículas del soluto sedimentan rápidamente formándose al menos dos fases, por ejemplo una mezcla de arena y agua. Entre estas dos situaciones extremas hay mezclas en las que las partículas del soluto no son tan pequeñas como para disolverse y “desaparecer” ni tan grandes como para sedimentar y separarse. Los *coloides, suspensiones coloidales o dispersiones coloidales* constituyen dicha situación intermedia en el cual las partículas permanecen suspendidas en el solvente o *medio dispersante*. Las partículas coloidales son lo suficientemente pequeñas como para no sedimentar pero tienen un tamaño tal que opacan la suspensión debido a que la luz es dispersada cuando pasa a través de ella.

En la *Tabla 14.1* se comparan los tamaños de partículas presentes en cada uno de los casos que acabamos de mencionar.

Mezcla	Ejemplo	Tamaño de partícula
suspensión	arena en agua	> 1000 nm
dispersión coloidal	almidón en agua	1-1000 nm
solución	azúcar en agua	0.1-1 nm

Tabla 14.1: Tamaños de partículas en distintas mezclas.

En la *Tabla 14.2* se indican diferentes estados de la materia que forman dispersiones coloidales. La información proporcionada en esta tabla muestra que los coloides pueden ser gases, líquidos y sólidos. También debe notarse que no aparece en la tabla ninguna combinación de gases pues en este caso siempre que no haya reacción la mezcla es homogénea (solución).

La *Tabla 14.1* indica que los coloides están formados por partículas que están constituidas por muchos átomos, moléculas o iones o por una sola molécula de gran tamaño (proteínas, polímeros, etc.). Por ejemplo la hemoglobina, molécula responsable del transporte del oxígeno en la sangre, ocupa un volumen equivalente a un cubo cuyas dimensiones aproximadas son: 6.5 nm x 5.5 nm x 5 nm y su peso molecular es de aproximadamente 64500.

Fase dispersa	Medio dispersante	Nombre común	Ejemplos
sólido	sólido	sol sólido	algunas aleaciones (acero, duraluminio); algunas gemas, goma reforzada, porcelana, plásticos pigmentados.
líquido	sólido	emulsión sólida	queso, manteca, gelatina.
gas	sólido	espuma sólida	goma, espuma de goma.
sólido	líquido	soles y geles	leche de magnesia, pinturas, lodo.
líquido	líquido	emulsión	leche, crema facial, aderezos de ensaladas, mayonesa.
gas	líquido	espuma	crema de afeitar, crema chantilly, espuma de la cerveza.
sólido	gas	aerosol sólido	humo, escape de los autos, virus transmitidos en el aire.
líquido	gas	aerosol líquido	bruma, niebla, spray en aerosol, nubes.

Tabla 14.2: Mezclas que conducen a dispersiones coloidales.

Las partículas coloidales son lo suficientemente pequeñas como para que en muchos casos sean invisibles al microscopio, aunque producen la dispersión de la luz que pase a través de ellos. Al efecto de dispersión de la luz por un coloide se lo conoce como *efecto Tyndall*. Este efecto permite ver un haz de luz que atraviesa una habitación llena de humo.

Las partículas coloidales atraviesan los filtros y por ello no se pueden separar por filtración simple. El proceso utilizado para separarlas consiste en hacer aumentar su tamaño y al hacerlas más pesadas que se separen por gravedad. Este proceso se denomina *coagulación*. Una vez que se ha producido la coagulación el coloide es separable del medio dispersante por decantación o filtración. La coagulación se puede producir por agregado de algún electrolito o simplemente por calentamiento.

14.1. Hidrofilicidad e hidrofobicidad

Los coloides dispersados en agua son tal vez los más importantes. Estos coloides son de dos tipos. Los que experimentan interacciones atractivas con el agua se llaman coloides *hidrofilicos* y los que interactúan repulsivamente son coloides *hidrofóbicos*. En el cuerpo humano, las moléculas de proteínas y enzimas se mantienen en estado coloidal (sin sedimentar espontáneamente) por las interacciones atractivas que experimentan con las moléculas de agua. En estas moléculas es posible identificar partes o porciones de ellas que son responsables de estas interacciones. A estas partes o regiones se las denomina centros hidrofílicos y, en general, son sitios que contienen átomos de oxígeno y nitrógeno.

La preparación de coloides hidrofóbicos requiere la presencia de sustancias estabilizadoras para compensar su propia falta de afinidad por el agua, de otro modo se segregan. Para ello se agregan sales cuyos iones se adosan a la superficie del coloide generando sitios en los cuales se producen interacciones atractivas con las moléculas de agua. Simultáneamente, las partículas coloidales adquieren la misma carga eléctrica sobre su superficie, generándose fuerzas repulsivas entre ellas e impidiendo su coagulación.

Otra forma de estabilizar los coloides hidrofóbicos es mediante la introducción de moléculas orgánicas en su estructura. Estas moléculas deben tener un extremo hidrofílico lo que genera los sitios para interactuar con las moléculas de agua que estabilizan la partícula. Por ejemplo, las gotas de aceite son hidrofóbicas y al agregarse al agua se separan formando una capa de aceite. Si se agrega a la mezcla, por ejemplo, estearato de sodio el resultado es que el anión estearato se incorpora por su parte no polar a la gota de aceite y genera, en la superficie de la gota, sitios hidrofílicos (parte polar del estearato) que interactúan con las moléculas de agua. De esta manera las gotas de aceite permanecen en suspensión. En la *Figura 14.1* se muestra un esquema de estas interacciones y en la *Figura 14.2* la molécula del estearato de sodio.

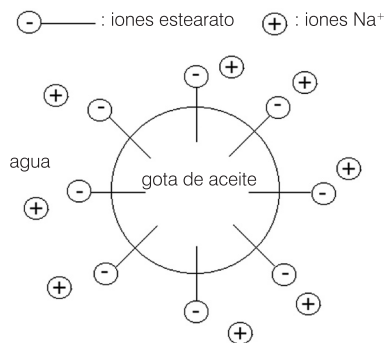


Figura 14.1: Esquema de la estabilización de una gota de aceite por agregado de estearato de sodio.

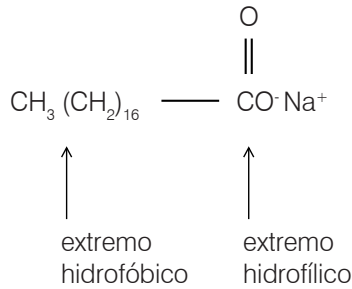


Figura 14.2: Molécula del estearato de sodio.

La sustancia que logra la estabilización del coloide se denomina *agente emulsificante* o *emulsificador*. En los casos de la leche y la mayonesa los agentes emulsionantes son la caseína y la yema de huevo, respectivamente. En el ejemplo de la gota de aceite el agente emulsificador es el estearato de sodio. Este ejemplo representa también la acción de los jabones y detergentes para remover restos de aceites y grasas. El conjunto formado por la partícula coloidal y el agente emulsificante es la *micela*. A las sustancias que actúan como el estearato de sodio se las suele denominar también como *agentes surfactantes* o *agentes tensioactivos*.

Las denominadas aguas duras, contienen iones tales como Fe^{3+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} que forman sales poco solubles con los jabones por desplazamiento de los iones Na^+ . Este fenómeno conduce a la remoción del jabón de la solución y en consecuencia es la causa de la pérdida notable de su efectividad. También es el motivo de la aparición de manchas blancas en las bañeras que comúnmente se denomina sarro.

Los detergentes sintéticos no tienen como parte polar al grupo carboxilo (R-COO^-). En su lugar se emplean grupos sulfonato (R-SO_3^-) o sulfato (R-OSO_3^-) que no forman compuestos insolubles con los cationes responsables de la dureza del agua. Algunos detergentes sintéticos también incorporaban fosfatos para complejar los cationes del agua dura de modo que el jabón no precipite. Sin embargo, su uso está siendo dejado de lado porque de manera indiscriminada ha provocado la *eutrofización* de muchos cursos de agua. La eutrofización es el proceso que describe el crecimiento anormal de vegetación subacuática debido a que el fósforo es un alimento importante para estas plantas. Este crecimiento desmesurado de la vegetación conlleva un aumento en el consumo del oxígeno disuelto en el agua lo que provoca la muerte de especies animales acuáticas.

Otro problema vinculado con los detergentes sintéticos es la formación de espuma en las aguas servidas. Esto se debe a que muchos de estos detergentes no son *biodegradables*, es decir sus moléculas no pueden ser descompuestas por bacterias. En la actualidad los detergentes son del tipo biodegradable y no contienen fosfatos de modo que el impacto ambiental que producen es mínimo.

En la *Figura 14.3* se muestran las moléculas de dos detergentes, uno no degradable (alquilbencensulfonato de sodio o ABS) y uno biodegradable (laurilbencensulfonato de sodio o LBS).

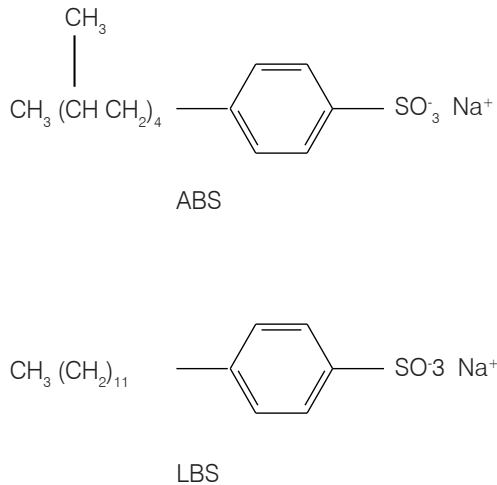


Figura 14.3: Fórmulas de dos detergentes, alquilbencensulfonato de sodio o ABS y laurilbencensulfonato de sodio o LBS.

La diferencia entre ambas moléculas está en los grupos metilo del ABS que confieren a la molécula una estructura no aprovechable por las bacterias.

14.2. Química de superficies: adsorción

El fenómeno de adsorción es conocido desde la época de los egipcios que utilizaban carbón para decolorar líquidos, método aún utilizado hoy en día en muchas aplicaciones industriales. El proceso de adsorción es fundamental para explicar la acción de los catalizadores heterogéneos que constituyen la base de la industria química moderna. Sobre este punto volveremos en el *Capítulo 17* que está dedicado a la catálisis.

La adsorción es uno de los fenómenos vinculados a la fisicoquímica de superficies. Todos los fenómenos que ocurren en una interfaz dependen del tamaño de dicha interfaz por lo que es necesario analizar la relación que hay entre el área superficial y el volumen de las partículas que componen un sistema.

Al subdividir la materia sólida en partículas pequeñas se produce un aumento en la extensión de la superficie expuesta. La *Tabla 14.3* muestra el efecto de la división de una partícula en otras más pequeñas sobre el área expuesta y la relación área/volumen.

Número de cubos	Longitud del lado	Area total	Area / volumen
1	1 cm	6 cm ²	6
103	0.1 cm	60 cm ²	60
106	0.01 cm	600 cm ²	600
109	0.01 mm	6000 cm ²	6000
1012	1.0 μ	6 m ²	60000
1015	0.1 μ	60 m ²	600000
1018	0.01 μ	600 m ²	6000000
1021	1.0 mμ	6000 m ²	60000000

Tabla 14.3: Relación área / volumen y superficie expuesta total.

La *Tabla 14.3* se construye comenzando con un cubo de 1 cm de lado que tiene una superficie total de 6 cm², luego se lo subdivide en otros más pequeños y así sucesivamente hasta llegar al tamaño de las partículas coloidales. Los resultados de esta tabla también muestran la importancia que tiene la superficie del sólido a medida que el grado de división aumenta. En estos casos los efectos superficiales predominan y la química de estos materiales está dominada por la *química de superficie*.

Cuando la superficie de un material sólido se expone a un gas o un líquido se produce un fenómeno denominado *adsorción*. Este fenómeno consiste en un aumento de la concentración de algunas especies en la superficie debido a fuerzas de interacción atractivas entre los átomos de la superficie del sólido y las moléculas del gas o iones de la solución en contacto con la superficie. Dado que hay más de una fase presente el sistema es heterogéneo y a la región que separa ambas fases se la denomina interfaz. Si el sistema consiste de un sólido en contacto con un gas la interfaz se establece como una *interfaz gas-sólido*; si el sólido está en contacto con una solución la interfaz recibe el nombre de *interfaz sólido-líquido*. El fenómeno de adsorción está limitado a la superficie expuesta del sólido y se distingue de la *absorción* pues el *adsorbato* (especie que se adsorbe) no penetra al interior del material. También es importante señalar que el fenómeno de adsorción no se limita a las interfaces sólido-líquido o sólido-gas sin embargo estos son los casos más importantes desde el punto de vista de las aplicaciones.

El adsorbato en la superficie del adsorbente es retenido por fuerzas de distintos tipos dependiendo de la estructura electrónica del adsorbato y del adsorbente.

Cuando las fuerzas involucradas son del tipo de van der Waals el adsorbato está retenido débilmente sobre la superficie y solamente es necesario elevar la temperatura para remover las especies adsorbidas. En este caso la adsorción es reversible y se la denomina *adsorción física o fisisorción*. En otros casos la interacción entre el adsorbente y el adsorbato es mucho más fuerte y se llega a la formación de un verdadero enlace químico

entre los átomos de la superficie del adsorbente y los del adsorbato. En este caso la adsorción es marcadamente irreversible y se denomina *adsorción química* o *quimisorción*.

Ambos procesos se pueden distinguir por la magnitud del *calor de adsorción* que es la energía liberada cuando se produce la adsorción. La adsorción física de gases sobre sólidos presenta calores de adsorción del orden de la entalpía de vaporización del adsorbato puro. Si la adsorción es química el calor de adsorción excede los 150 kJ/mol. Esta división es arbitraria y solamente sirve como una clasificación grosera. En una adsorción física el adsorbato se puede remover de la superficie (desorción) sin producir ningún cambio en la estructura del adsorbente. En la desorción de una especie quimisorbida, en general, se produce alguna alteración en la estructura de la superficie del adsorbente.

Antes de continuar se deben mencionar las condiciones que favorecen la adsorción y de qué variables depende. En principio, la primera variable que favorece la adsorción es que la fase del adsorbente presente la mayor superficie expuesta posible, es decir que, a mayor superficie mayor será la cantidad adsorbida. Vinculado con esto está la topografía de la superficie, que cuanto más irregular, mayor será la superficie expuesta y mayor la cantidad adsorbida. La segunda variable que afecta la cantidad adsorbida es la temperatura. Como regla general para la adsorción de gases se puede decir que a menor temperatura mayor es la cantidad adsorbida. Esto es así pues la adsorción implica la aproximación del adsorbato a la superficie y la interacción con ésta, la molécula del adsorbato puede estar localizada o moverse sobre la superficie.

Estas son las variables más importantes y solamente mencionaremos que entre otras están la naturaleza química de la superficie y del adsorbato, la geometría de la molécula del adsorbato, etc.

14.3. Superficie de sólidos

Cuando se observa con la mayor precisión posible la superficie de un material sólido pulido a espejo, no es posible observar imperfecciones a simple vista. Sin embargo, si se la observa con un microscopio electrónico de barrido o un nanoscopio de barrido, por ejemplo un *microscopio de efecto túnel* (STM según sus siglas en inglés) la superficie del sólido presenta irregularidades a diferentes escalas. Todas estas irregularidades le confieren a la superficie propiedades particulares que son aprovechadas en muchas aplicaciones tecnológicas. El estudio de las superficies y la manipulación de partículas a escala atómica se denomina *nanotecnología* y constituye uno de los campos de la ciencia básica y aplicada que más desarrollo ha tenido en los últimos años.

El conocimiento de la estructura de la superficie de un sólido es crítico para predecir el comportamiento que tendrán distintas moléculas que se aproximen a ella y se adsorban, ya sea física o químicamente. El desarrollo científico en esta área ha permitido la construcción de los chips de computadora, que son depósitos de materiales conductores y semiconductores sobre la superficie de un soporte de sílice formando capas perfectamente estructuradas.

El desarrollo en esta área es tan acelerado y los estudios tan intensos que hacen poco confiable cualquier predicción en cuanto a los logros que se obtendrán en un futuro aún muy próximo.

14.4. Isotermas de adsorción

El primer paso para estudiar el fenómeno de adsorción consiste en establecer las relaciones entre las variables que determinan la cantidad adsorbida sobre un sustrato, en las condiciones de equilibrio, en función de la cantidad de adsorbato presente en la fase.

Esta relación a temperatura constante se denomina *isoterma de adsorción*. Existen cinco tipos de isotermas generales pero en la *Figura 14.4* se muestran ejemplos de dos isotermas de adsorción gas-sólido más comunes. Cada tipo de isoterma cuenta con una explicación teórica sobre su forma y los casos en que se pueden obtener.

La isoterma tipo I muestra que la cantidad adsorbida (Q_{ad}) alcanza un límite máximo, mientras que la de tipo II a alta presión la cantidad adsorbida crece sin límites.

Para explicar las isotermas de tipo I recurrimos a la teoría aproximada de I. Langmuir quién trató la adsorción desde el punto de vista del equilibrio entre moléculas de un gas que colisionan con la superficie y las que se desorben después de transcurrido cierto tiempo.

Debemos aclarar que este modelo presenta algunas suposiciones que se saben son incorrectas, sin embargo, aún se lo utiliza pues se conoce perfectamente bien cuales son los efectos que estas suposiciones tienen sobre los resultados.

Para su deducción se debe suponer que la superficie es perfectamente uniforme (la energía de adsorción para una molécula es la misma sobre cualquier punto de la superficie) y que las moléculas adsorbidas no interactúan entre ellas. En rigor ninguno de estos postulados es correcto pero se pueden encontrar casos prácticos que se aproximan bastante.

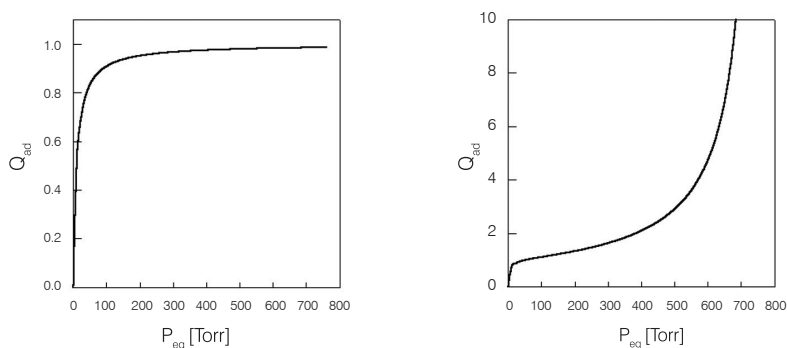


Figura 14.4: Ejemplos de isotermas de adsorción Tipo I y II según la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Sea μ el número de moléculas de gas que inciden por unidad de área y de tiempo sobre la superficie y α es la proporción, constante, de ellas que quedan adsorbidas. Si θ es la fracción de la superficie total que está cubierta entonces $(1 - \theta)$ es la fracción de superficie libre. Por lo tanto la cantidad de moléculas que se adsorben por unidad de área y de tiempo es $(1 - \theta)\alpha\mu$. El número de moléculas que se evaporan es proporcional a la fracción de superficie cubierta es decir $v\theta$, donde v es una constante para el sistema sólido-gas. En el equilibrio, el número de moléculas que se adsorben es igual al de las que se desorben:

$$(1 - \theta) \alpha \mu = v \theta \quad (1)$$

Despejando de esta ecuación θ (grado de cubrimiento) es:

$$\theta = \frac{\alpha \mu}{v + \alpha \mu} \quad (2)$$

Como μ es proporcional a la presión del gas en equilibrio con el sólido ($\mu = k' P$), de la ecuación 2 se obtiene:

$$\theta = \frac{\alpha k' P}{v + \alpha k' P} \quad (3)$$

Si se hacen $k_1 = \alpha k'$ y $k_2 = 1/v$ de la ecuación 3 resulta:

$$\theta = \frac{k_1 k_2 P}{1 + k_1 k_2 P} \quad (4)$$

Si la adsorción se limita a una capa de una sola molécula de espesor, el grado de cubrimiento resulta proporcional a la cantidad de gas adsorbido por una dada masa (m) de adsorbente y la ecuación 4 se transforma en:

$$\frac{x}{m} = \frac{b P}{1 + b P} \quad (5)$$

Donde x es la cantidad adsorbida, m la masa del sólido, $b = k_1 k_2$ y P la presión del gas en equilibrio con el sólido. Esta ecuación que se conoce como isoterma de adsorción de Langmuir predice que la cantidad adsorbida crecerá hasta un valor límite cuando $\theta = 1$ (ecuación 4). Esto significa que cuando la superficie está cubierta en un 100% ya no se puede incrementar la cantidad adsorbida. Por este motivo se dice que la isoterma de Langmuir explica la *adsorción en monocapa* (una sola capa adsorbida) cuyo espesor corresponde al de una molécula adsorbida.

Muchos fenómenos de adsorción se pueden representar mediante la isoterma de Langmuir lo que no significa que se cumplan los postulados del modelo. La constante b del modelo está vinculada con el calor de adsorción.

La adsorción química también se puede explicar, en algunos casos, con la isoterma de Langmuir. La adsorción química requiere de al menos un sitio de la superficie

disponible para cada molécula adsorbida. Cuando se agotan los sitios libres ($\theta = 1$) la cantidad adsorbida alcanza su límite.

Las isothermas tipo II no pueden explicarse de la misma forma. Estas isothermas muestran, *Figura 14.4*, que la cantidad adsorbida aumenta abruptamente cuando se alcanza cierto valor de la presión de equilibrio. Esta presión coincide con la presión de vapor del adsorbato puro y el fenómeno que ocurre es la condensación del adsorbato sobre la superficie en estado líquido. Este es el tipo de isoterma más común en los sistemas sólido-gas, en particular si el adsorbato es nitrógeno y la isoterma se determina a la temperatura de ebullición de este gas, 77.5 K.

En este caso la adsorción comienza aumentando mucho hasta un punto en que la isoterma se curva (en rigor es un punto de inflexión de la curva) y continúa aumentando pero no tan rápido. Esta situación sigue hasta que se alcanza la presión de vapor del adsorbato y se produce la condensación. Este tipo de adsorción que no está limitada a una sola capa del adsorbato se denomina *adsorción en multicapas*. El modelo más utilizado para describir este tipo de isothermas es el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller conocido como *modelo BET*. Para deducir esta isoterma se puede partir de la isoterma de Langmuir y realizar su generalización para el caso de multicapas. Para ello es necesario hacer una aproximación que consiste en suponer que todas las capas adsorbidas son iguales excepto la primera, en particular en lo que respecta al calor de adsorción. El modelo supone que en la primera capa el calor de adsorción es constante para cualquier punto de la superficie y tiene un valor mayor que el que corresponde a las otras capas. El adsorbato en las capas superiores tiene la estructura del adsorbato líquido.

La expresión matemática de esta isoterma es la siguiente:

$$V = \frac{V_m C P}{(P - P_0) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (6)$$

Donde V es la cantidad adsorbida, V_m es la cantidad adsorbida necesaria para formar una monocapa, P la presión del gas en equilibrio, P_0 es la presión de vapor del adsorbato líquido a la temperatura de la isoterma y C es una constante vinculada con el calor de adsorción a través de la ecuación siguiente:

$$C = A \exp \left[\frac{E_1 - \Delta H_v}{RT} \right] \quad (7)$$

Donde A es un factor preexponencial vinculado con la entropía de la adsorción, E_1 es el calor de adsorción en la primera capa (moléculas que están en contacto con la superficie), ΔH_v es la entalpía de vaporización del adsorbato líquido, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

El modelo BET se utiliza para determinar la superficie de un sólido. En efecto, si la ecuación 6 se reordena se la puede escribir como sigue:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (8)$$

Donde todos los términos tienen el mismo significado que antes. Si se representa el término del miembro de la izquierda en función de P/P_0 resulta una línea recta y de la pendiente y ordenada de la misma se pueden calcular V_m y C . La pendiente de la recta es:

$$\text{pendiente} = \frac{(C - 1)}{V_m C} \quad (9)$$

y la ordenada

$$\text{ordenada} = \frac{1}{V_m C} \quad (10)$$

Entre las ecuaciones 9 y 10 es posible despejar el valor de V_m y C . El parámetro que nos interesa es la cantidad adsorbida necesaria para formar una monocapa, V_m , que en el caso de gases se denomina volumen *de la monocapa* pues es usual expresar la cantidad adsorbida como el equivalente de volumen gaseoso en condiciones normales de presión y temperatura. Si se conoce el área que ocupa una molécula del adsorbato sobre la superficie y se conoce el número de moléculas necesario para tapizar la superficie con una monocapa la simple multiplicación de ambas cantidades produce la superficie del sólido. Si el volumen de monocapa se expresa en mL de gas en CNPT por gramo de sólido y el área ocupada por una molécula, σ , en $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ se calcula la *superficie específica* del sólido, S , mediante la ecuación:

$$S = \frac{\sigma V_m N_0 10^{20}}{22400} \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \quad (11)$$

Donde N_0 es el número de Avogadro, 22400 es el volumen ocupado por 1 mol de gas en CNPT y el factor 1020 convierte de \AA^2 a m^2 . Al área por gramo de sólido se la denomina superficie específica.

Los valores obtenidos de superficie específica por el método BET han sido comprobados de distintas maneras. Para ello se utilizan sólidos cuyas superficies se conocen por otros métodos y la comparación resulta muy satisfactoria.

La condición para que el modelo BET produzca un valor correcto de volumen de monocapa es que la constante C tenga un valor > 100 . El nitrógeno es un gas que tiene la particularidad de cumplir con esta condición para la mayoría de los sólidos por lo que la IUPAC recomienda su uso para determinar la superficie de un sólido.

14.5. Adsorción en solución: adsorción de electrolitos y no electrolitos

La adsorción en la interfaz sólido-líquido presenta un problema más complejo pues es posible la adsorción del solvente y del soluto. En muchos casos ambos compiten por los sitios de la superficie. En general se pueden presentar tres casos:

- Se adsorbe más soluto que solvente.
- Se adsorbe más solvente que soluto.
- Ambos se adsorben por igual.

Como ejemplos se pueden mencionar la eliminación de materia coloreada en la purificación del azúcar, aceites, etc. con carbón activado, teñido de telas mediante el proceso con mordiente a través de la adsorción de colorantes sobre los óxidos hidratados de Fe, Al, Cr y Sn que se han fijado previamente a la tela; separación de muchos alcaloides naturales de soluciones acuosas mediante adsorción con carbón activo; etc.

A una temperatura y concentración del adsorbato dados, el grado de adsorción varía con la naturaleza del sólido, del adsorbato y del disolvente. La adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, como en el caso de los gases, pero el efecto es menos marcado. En principio la variable más importante es la solubilidad del adsorbato en el solvente. Cuanto menor sea la solubilidad mayor será la adsorción.

En principio, la masa molar del adsorbato influye más en la definición de la cantidad adsorbida. La regla de Traube dice que la adsorción sobre carbón activo de compuestos orgánicos en solución acuosa aumenta regularmente con el aumento del peso molecular a lo largo de series homólogas. En la *Figura 14.5* se muestra, como ejemplo, la adsorción de la serie homóloga de ácidos carboxílicos sobre carbón activo. En este se satisface caso la regla de Traube, sin embargo, si el adsorbente es un sólido polar, por ejemplo SiO_2 , el orden de las isothermas es el opuesto.

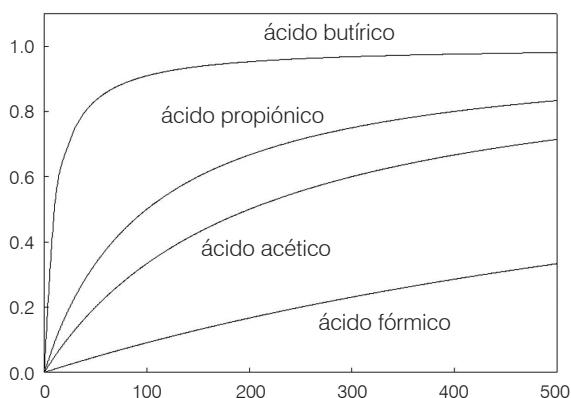


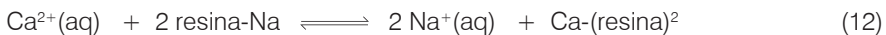
Figura 14.5: Adsorción de la serie de ácidos carboxílicos de C_1 a C_4 sobre carbón activo.

Cuando se adsorben no electrolitos o electrolitos muy débiles necesariamente la molécula completa del soluto se debe unir al adsorbente pero cuando se adsorben electrolitos fuertes se pueden presentar tres casos:

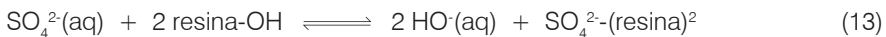
- Ambos iones se adsorben en igual proporción (adsorción molecular como efecto total).
- Un ion se adsorbe poco o nada mientras que el otro u otros se intercambian iónicamente con alguna impureza del adsorbente (*adsorción con intercambio iónico*).
- La adsorción de iones H^+ o HO^- es tan marcada que el compuesto se hidroliza (adsorción hidrolítica).

De todos estos casos el más interesante es el que se conoce como adsorción con intercambio iónico. El primer ejemplo de este tipo de adsorción (intercambio iónico) presentado por Freundlich y Losev es la adsorción del colorante básico *violeta cristal* sobre carbón activado. Sus resultados muestran que a medida que el catión orgánico se adsorbe una cantidad equivalente de iones Cl^- va a la solución. Una explicación de este fenómeno se basa en el intercambio del catión orgánico con algún catión presente en el sólido como impureza (probablemente el Ca^{2+}). Años más tarde se encontró que la arcilla decoloraba al estiércol líquido y retenía sustancias solubles que luego podían cederse a las plantas para favorecer su crecimiento. La explicación de este fenómeno fue encontrada por Way aproximadamente en 1850 mientras estudiaba qué ocurría al *percolar* (filtrar) una solución de KCl a través de una columna de tierra arcillosa. Él observó que la tierra adsorbía los iones K^+ pero no los Cl^- y al mismo tiempo liberaba iones Ca^{2+} en cantidades equivalentes al K^+ retenido. También observó que la tierra era capaz de intercambiar sus iones Ca^{2+} con NH_4^+ provenientes de una solución. De esta forma la tierra retiene a los iones K^+ y NH_4^+ , y no son lixiviados por las aguas, que resultan indispensables para el crecimiento de las plantas, y los cambia por iones Ca^{2+} que, en cambio, es muy abundante.

Una de las aplicaciones más conocidas del intercambio iónico es el ablandamiento de aguas mediante el uso de zeolitas (silicatos naturales). Al hacer pasar el agua a través de una columna de zeolita o una resina sintética, ésta retiene los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} responsables de la dureza del agua y a cambio libera iones Na^+ . Hoy en día las zeolitas han sido reemplazadas, en esta aplicación, por resinas sintéticas que tienen varias ventajas sobre ellas. En primer lugar tienen una mayor capacidad de intercambio, lo hacen más velozmente y no liberan ninguna sustancia que haya que eliminar en una etapa posterior. Otra ventaja de las resinas sintéticas es que se las puede diseñar para intercambiar cationes o aniones y en cada caso hacerlas específicas a una determinada especie. El proceso de intercambio se representa para una resina de intercambio catiónico:



y para una resina de intercambio aniónico:



Otras aplicaciones de la adsorción se relacionan con problemas de adhesión, lubricación y cromatografía.

Problemas y preguntas

14.1. Problemas propuestos

P-1: ¿Cuáles son las diferencias entre una dispersión coloidal y una solución verdadera?

P-2: ¿Qué es un emulsificador?

P-3: Explique las diferencias existentes entre un coloide hidrofóbico y uno hidrofílico.

P-4: Explique porqué el pasaje de la luz a través de un líquido puede emplearse para distinguir entre una solución verdadera y una dispersión coloidal.

P-5: ¿Cómo se pueden coagular los coloides?

P-6: Un sólido al que se le realizó un ensayo de adsorción de nitrógeno a 77 K produjo la siguiente isoterma de adsorción:

P[Torr]	2	7	35	60	210
Vad[CNPT]	2.0	2.4	2.7	2.8	4.0

Si la masa del sólido empleada fue 0.1 g y la coárea de la molécula de nitrógeno es 16.2 \AA^2 ; determine la superficie específica de este sólido utilizando el método BET.

P-7: Verifique si la isoterma del problema anterior responde al modelo de Langmuir.

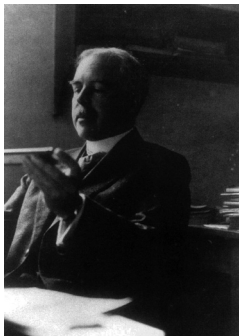
P-8: Explique qué es el calor de adsorción y cuáles son los valores típicos para la adsorción física y química.

P-9: En el proceso de potabilización del agua uno de los pasos seguidos es el denominado coagulación. Explique en qué consiste esta etapa y qué sustancias se emplean para lograr el efecto deseado.

P-10: Explique en qué consiste el fenómeno de eutroficación y cuáles son las causas que lo producen.

Los protagonistas

Gilbert Newton Lewis (1875 - 1946)



Una vez que los físicos que estudiaban la estructura del átomo se dieron cuenta de que los electrones que rodean al núcleo se distribuyen de cierta forma, los químicos comenzaron a investigar cómo estas teorías se correspondían con el comportamiento químico de los elementos y su relación con la capacidad para unirse formando moléculas. Dos científicos norteamericanos contribuyeron grandemente en esta área, uno de ellos fue Lewis y el otro, de quien nos ocupamos en otro capítulo de Los protagonistas, fue I. Langmuir.

En 1902 Lewis estaba tratando de explicar el concepto de valencia a sus alumnos para lo cual dibujaba a los átomos como un cubo en cuyos vértices colocaba a los electrones. Este átomo cúbico explicaba los ocho grupos de la tabla periódica y representaba su teoría de que los enlaces se forman a través de la transferencia de electrones para que cada átomo complete los vértices del cubo, es decir, tenga 8 electrones. En 1923 enunció su teoría de ácidos y bases según la cual un ácido era cualquier átomo que tuviera su "octeto" incompleto y aceptara electrones de otro átomo. Las bases eran, obviamente, los dadores de electrones.

También tomó parte activa en el desarrollo de la termodinámica aplicando sus leyes al mundo

real de la química. A finales del siglo XIX la ley de conservación de la energía y otras relaciones termodinámicas eran solamente conocidas como ecuaciones aisladas sin ninguna vinculación entre ellas. Elaboró muchas de las ideas desarrolladas por el pionero de la termodinámica, Josiah Willard Gibbs, que trabajaba en la Universidad de Yale pero cuyos trabajos no eran muy conocidos debido, en parte, a la poca capacidad de Gibbs para transmitir sus ideas. Su trabajo fue de inmenso valor para predecir cuándo una reacción sería completa y cuándo no ocurriría, o si una mezcla de compuestos puede ser separada por destilación.

Fue educado en su hogar hasta la edad de 14 años mientras la familia vivió en Massachussets y Nebraska. Su educación prosiguió en una forma más convencional incluyendo la obtención de su doctorado en la Universidad de Harvard. Lewis realizó un viaje a Alemania para trabajar con los fisicoquímicos de más renombre del momento: Walther Nernst y Wilhelm Ostwald. Contribuyó a difundir la fisicoquímica desde todos los puestos que ocupó entre los que se pueden mencionar los que tuvo en el Instituto Tecnológico de Massachussets y en la Universidad de California en Berkeley.

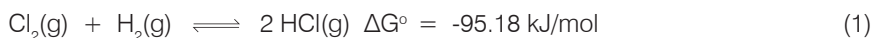
Capítulo 15

Cinética química

Uno de los aspectos más importantes de la Química es comprender y controlar las reacciones químicas. La obtención de productos en cantidades y clase que interesan solamente puede lograrse si se comprende cómo se produce una reacción química. La termodinámica nos indica los estados inicial y final de un sistema, las condiciones de equilibrio y la espontaneidad del proceso pero no dice nada acerca de las características de los caminos entre uno y otro. Una reacción química con un $\Delta G^\circ = -40 \text{ kJ/mol}$ (muy favorable) debe alcanzar el equilibrio, sin embargo, el tiempo necesario para ello no puede ser predicho por la termodinámica.

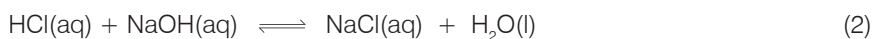
Todas las reacciones químicas tienen lugar a una velocidad definida que depende de las concentraciones de reactivos, temperatura, presión, campo electromagnético, campo eléctrico, radiación y presencia de catalizadores o inhibidores.

La termodinámica indica que la reacción entre el cloro y el hidrógeno:

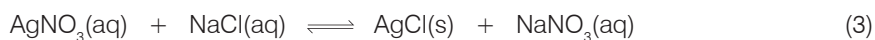


es espontánea. Desde el punto de vista energético el HCl es más estable que los reactivos ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$). Pero el valor del ΔG° no puede, por sí solo, explicar que en la oscuridad la reacción no se produce o que si se ilumina el recipiente se produce una explosión.

Algunas reacciones son tan rápidas a temperatura y presión ambientes que parecen ser instantáneas, por ejemplo, las reacciones de neutralización del tipo:



o de precipitación como el caso del cloruro de plata:



En contraste con estas reacciones muy rápidas hay otras que son tan lentas por ejemplo la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno que, en determinadas condiciones, parece no ocurrir:



Entre estos dos extremos se encuentran muchos procesos en los que intervienen tanto compuestos inorgánicos como orgánicos que ocurren a velocidades intermedias.

Toda reacción química tiene dos características fundamentales que resultan indispensables conocer para controlar las reacciones: la posición de equilibrio y la velocidad con que se llega al mismo.

Al estudiar el equilibrio químico sólo nos interesó conocer la estabilidad relativa de reactivos y productos y no el camino desde el estado inicial al final. Por otro lado, al estudiar las velocidades de reacción debemos analizar no sólo, cuan rápidamente los reactivos se transforman en productos, sino también la secuencia de procesos físicos y químicos a través de los cuales ocurre la transformación. La rama de la química que estudia la velocidad de reacción y los mecanismos por los cuales dicha reacción ocurre se denomina *cinética química*.

15.1. Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química se expresa como la variación de la concentración, c , de un reactivo que desaparece o de un producto que se forma en la reacción considerada en función del tiempo.

En consecuencia se puede escribir, para un producto que se forma:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (5)$$

$$\Delta t \rightarrow 0 \quad \therefore \quad v = \frac{dc}{dt} \left[\frac{\text{mol/L}}{\text{s}} \right] \quad (6)$$

También se puede definir la velocidad de la reacción considerando la desaparición de un reactivo, de modo que se puede escribir:

$$v = - \frac{dc}{dt} \quad (7)$$

Si se analiza qué ocurre con la concentración de reactivos y productos durante la reacción se encuentra que mientras los productos aumentan, los reactivos tienden a disminuir; estos hechos se representan gráficamente en la *Figura 15.1* en forma cualitativa.

En la *Figura 15.1* se observa que al tiempo inicial, $t = 0$, solamente hay reactivos en el sistema. A medida que transcurre el tiempo la reacción progresa y los reactivos comienzan a desaparecer y la cantidad de productos aumenta. Esta situación se mantiene hasta que se verifica que las concentraciones de reactivos y de productos no cambian más y se alcanza el equilibrio.

Dado que las concentraciones de reactivos y productos están vinculadas es posible definir la velocidad de reacción tomando como referencia los reactivos o los productos. Si se traza la tangente a cualquier punto de la gráfica se obtiene, a través de la pendiente, la velocidad instantánea en un tiempo en particular. En el momento en que las concentraciones de reactivos y productos no cambian más con el tiempo se dice que se alcanza el estado de equilibrio. Este comportamiento, tal como se ha visto en capítulos anteriores, es típico de las *reacciones reversibles*. Los reactivos se combinan para dar los productos y al mismo tiempo, los productos se recombinan para formar nuevamente los reactivos. Un aspecto muy importante del que se ocupa la cinética química consiste en determinar los procesos que ocurren para que esto sea posible.

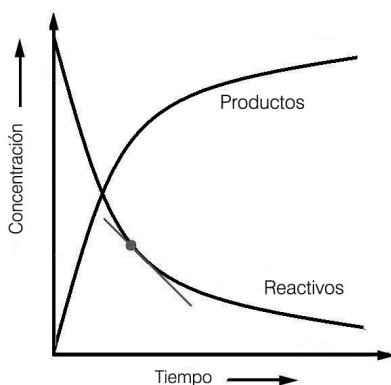


Figura 15.1: Variación de las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo.

Si tomamos una reacción cualquiera como ejemplo:



es posible definir una velocidad, v_d , para la reacción que ocurre de izquierda a derecha y que se denomina, por convención, velocidad de *reacción directa*; y también se puede definir una velocidad, v_i , para el proceso inverso denominada velocidad de *reacción indirecta*.

La situación de equilibrio se alcanza cuando ambas velocidades se igualan, lo que pone de manifiesto que el equilibrio logrado es del tipo dinámico. Que las concentraciones no cambien con el tiempo no significa que la reacción se detiene. Para una reacción reversible este hecho muestra que la velocidad neta de la reacción es la diferencia entre las velocidades directa e indirecta. En el equilibrio la velocidad neta de la reacción debe ser igual a cero.

Para estudiar con mayor detalle el concepto de velocidad de reacción, tomamos como ejemplo la reacción de descomposición del yoduro de hidrógeno.



Si se emplean las definiciones de velocidad de reacción dadas por las ecuaciones 6 y 7 surge de inmediato una incongruencia. En el ejemplo que estudiamos, la estequiometría de la reacción indica que por cada 2 moles de HI que desaparece deben aparecer 1 mol de cada uno de los productos, por lo tanto, las ecuaciones 6 y 7 darán valores distintos de velocidad, lo que obviamente no es correcto. Para evitar este problema es suficiente con redefinir la velocidad de la reacción para una especie cualquiera como:

$$v = \pm \frac{1}{d} \frac{dc}{dt} \quad (10)$$

El signo + o - se utiliza según se trate de la velocidad de aparición o de desaparición, d es el coeficiente estequiométrico de la especie en cuestión en la reacción química. De este modo, la velocidad de la reacción se define como la variación de la concentración de una especie con el tiempo dividida por el coeficiente estequiométrico correspondiente. Con esta definición de velocidad de reacción queda superado el problema que mencionamos en el párrafo anterior. Volviendo a la reacción que tomamos como ejemplo, ecuación 9, es posible escribir para la velocidad de la reacción la siguiente expresión:

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \quad (11)$$

Finalmente, resta por obviar la necesidad de utilizar un signo para la velocidad para la cual se toma como *velocidad de reacción al valor absoluto de cualquiera de las derivadas respecto al tiempo dividida por un coeficiente estequiométrico adecuado*. Por lo tanto, la ecuación 11 se transforma en la siguiente:

$$v = \frac{1}{2} \left| \frac{d[\text{HI}]}{dt} \right| = \left| \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \right| = \left| \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \right| \quad (12)$$

A la expresión que vincula la velocidad de reacción con la concentración se la denomina *ley diferencial de velocidad*. En muchos casos es posible expresar esta ley como un producto de las concentraciones de los reactivos, cada una elevada a una potencia dada, y una constante. Para una reacción cualquiera:



La velocidad de la reacción está dada por:

$$v = \left| \frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} \right| = \left| \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} \right| = \left| \frac{d[C]}{dt} \right| = \left| \frac{d[D]}{dt} \right| \quad (14)$$

Esta velocidad se puede expresar en función de las concentraciones de los reactivos y una constante:

$$v = k [A]^n [B]^m \quad (15)$$

donde v es la velocidad de la reacción, k es la *constante de velocidad de reacción específica*, $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de las especies A y B y n y m son dos parámetros denominados, cada uno, *orden de reacción* con respecto a A (n) o B (m). Los órdenes de reacción son números enteros o fraccionarios que solamente pueden ser determinados a partir de experimentos. A la suma de los órdenes de reacción con respecto cada reactivo se la denomina orden de reacción total. Los órdenes de reacción no tienen ninguna vinculación con los coeficientes estequiométricos de la reacción tal como se verá más adelante.

La constante de velocidad de la reacción sólo es función de la naturaleza de los reactivos y de la temperatura para un sistema dado. A continuación analizamos dos reacciones muy parecidas, la formación de yoduro y de bromuro de hidrógeno. La primera de ellas es:



cuya velocidad de reacción se encuentra que responde a la siguiente ecuación:

$$v = - \frac{d[H_2]}{dt} = k [H_2] [I_2] \quad (17)$$

Para la otra reacción es:



donde la velocidad de reacción, se encuentra experimentalmente que responde a la ecuación:

$$v' = - \frac{d[H_2]}{dt} = k' [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2] \quad (19)$$

Analizando las ecuaciones químicas de ambas reacciones (ecuaciones 16 y 18) se esperaría que la velocidad de ambas reacciones fuera la misma, sin embargo, los resul-

tados experimentales muestran claramente que la reacción de formación del HI es una reacción de primer orden con respecto al yodo y al hidrógeno ($n = 1$ y $m = 1$) y la de formación del HBr es una reacción de orden 0.5 con respecto al bromo y primer orden con respecto al hidrógeno. Como consecuencia de este resultado se debe esperar también que haya alguna otra diferencia en el comportamiento de las velocidades de estas reacciones en determinadas condiciones.

Cuando una reacción presenta un orden de reacción 0, se dice que es de *orden 0*, si es 1, se dice que es de *primer orden*, si el orden es 2 la reacción es de *segundo orden*, y así sucesivamente.

Para cualquier reacción química es posible definir otro parámetro que sirve para clasificar las reacciones que recibe el nombre de *molecularidad* de una reacción química y se define como el número de átomos o moléculas que toman parte en cada acción que conduce a una reacción química. En los dos ejemplos anteriores, reacciones 16 y 18, la molecularidad es 2 pues se requieren dos moléculas de reactivo para producir moléculas de productos. Según este criterio, las reacciones químicas pueden ser unimoleculares (molecularidad = 1); bimoleculares (molecularidad = 2); trimoleculares (molecularidad = 3). En principio podría haber molecularidades mayores pero es muy poco probable que existan ejemplos de reacciones con molecularidad mayor que 3. Esto es así pues la molecularidad indica el número de moléculas que deben "reunirse" en una zona muy pequeña del espacio, al mismo tiempo, para que se produzca la reacción. Si se calcula esta probabilidad para el caso de 3 moléculas se encuentra que la misma es ya bastante pequeña, por lo que no es de esperar que haya reacciones con molecularidades mayores.

Es importante conocer, al menos en forma cualitativa, los factores que afectan a la velocidad de una reacción química. Para una mejor explicación de estos factores es conveniente dividir a las reacciones químicas en dos grandes grupos. En primer lugar, el grupo formado por las reacciones que ocurren en sistemas de una sola fase denominadas *reacciones homogéneas*. El otro grupo de reacciones ocurre en sistemas compuestos por más de una fase y se denominan *reacciones heterogéneas*. Las velocidades de reacción están determinadas en mayor o menor grado por la naturaleza de los reactivos, su concentración, la temperatura y la presión. En las reacciones heterogéneas se agrega la naturaleza y área de la interfaz.

Cada una de las variables que se mencionan a continuación puede actuar aumentando o disminuyendo la velocidad de la reacción dependiendo de las condiciones, entre las más importantes se pueden mencionar:

- Concentración de reactivos.
- Temperatura.
- Forma física de reactivos, es decir su estado de agregación.
- Presión para el caso de reacciones que involucran gases.
- Irradiación con luz (UV o visible).
- Catalizadores e inhibidores homogéneos.

y para las reacciones heterogéneas se agregan:

- Catalizadores e inhibidores heterogéneos.
- Area de la interfase.
- Fenómenos que alteran el transporte de los reactivos a la interfase (agitación).

A lo largo de este capítulo analizaremos el modo en que cada una de estas variables pueden alterar la velocidad de una reacción química y se obtendrán las ecuaciones necesarias para cuantificar estos efectos.

15.2 Reacciones de orden cero

A una reacción de orden cero le corresponde una ecuación de velocidad donde la suma de los exponentes $m+n+\dots$ es igual a cero. Para una reacción general



La expresión de la ecuación de velocidad será:

$$\text{Velocidad de reacción} = k [A]^0 = k = \text{constante} \quad (21)$$

La velocidad de la reacción es igual a k y permanece constante en el transcurso de la reacción. Por lo que su representación gráfica de concentración/tiempo será una recta cuya pendiente negativa nos da la velocidad de la reacción (*ver Figura 15.2*). Las unidades de k serán $M/L.s$ ó $ML^{-1}s^{-1}$

Si sustituimos la velocidad de reacción en la ecuación de velocidad de una reacción de orden cero por $-d[A]/dt$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$-d[A]/dt = k \quad (22)$$

$$\text{reordenando} \quad -d[A] = k dt \quad (23)$$

Al aplicar el método de cálculo integral

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt, \quad [A]_t - [A]_0 = -kt, \quad (24)$$

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \quad (25)$$

Obtenemos la ecuación de velocidad integrada para una reacción de orden cero cuya expresión es de una recta

$$y = mx + b \quad (26)$$

donde $y = [A]_t$ (la concentración de A para un tiempo cualquiera t); $x = t$ (tiempo cualquiera); $b = [A]_0$ (la concentración inicial de A para el tiempo $t=0$); y $m = -k$ (m es la pendiente de la recta).

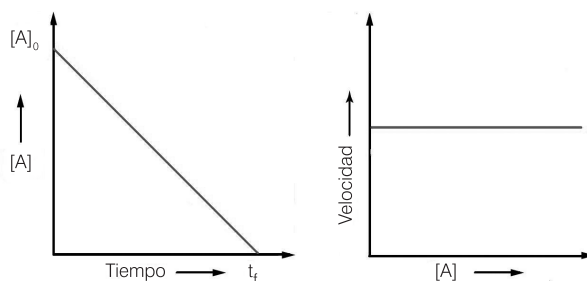


Figura 15.2: a) Representación de la concentración de reactivo en función del tiempo para una reacción de orden cero b) Representación de la velocidad de la reacción en función de la concentración del reactivo

Reacciones de orden cero se encuentran frecuentemente en catálisis heterogénea, cuando la reacción se lleva a cabo sobre una superficie saturada de reactivo. También en reacciones catalizadas con suficiente exceso de sustrato para saturar el catalizador.

15.3 Reacciones de primer orden

La integración de la ley diferencial de velocidad conduce a una dependencia explícita de la concentración en función del tiempo. Para explicar esto tomemos como ejemplo la descomposición del N_2O_5 que es una reacción unimolecular y de primer orden. La reacción química de la descomposición es la siguiente:



La velocidad de desaparición del N_2O_5 se puede escribir de la siguiente manera:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5] \quad (28)$$

Para simplificar la notación haremos $c = [N_2O_5]$ de modo que la ecuación 28 se transforma en:

$$v = k c = -\frac{dc}{dt} \quad (29)$$

Reordenando esta ecuación se obtiene:

$$-\frac{dc}{c} = k dt \quad (30)$$

Las condiciones de contorno para realizar la integración son para $t = 0$ la concentración $c = c_0$. Por tanto, la ecuación 30 se puede integrar entre $t = 0$ y un tiempo cualquiera t , la concentración cambia de c_0 hasta c al tiempo t . La expresión que se obtiene al integrar la ecuación 30 es:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt \quad (31)$$

La resolución de estas integrales es directa y se obtiene la expresión siguiente:

$$-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = k t \quad (32)$$

que puede reordenarse de la siguiente forma:

$$\ln c = \ln c_0 - k t \quad (33)$$

En la *Figura 15.3* puede verse para una reacción general $A \rightarrow P$ las representaciones gráficas para una reacción de primer orden.

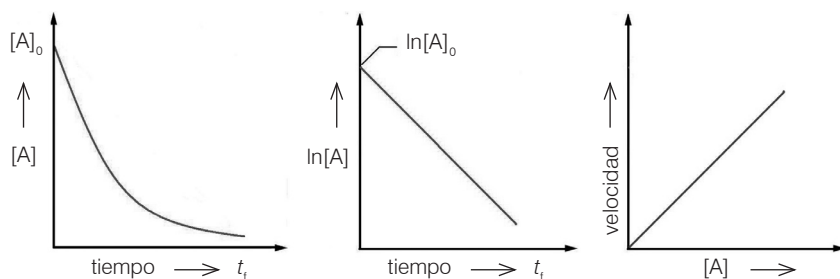


Figura 15.3: Representación para una reacción de orden uno de: a) concentración de reactivo en función del tiempo; b) representación del \ln de la concentración en función del tiempo; y c) representación de la velocidad en función de la concentración de reactivo.

La ecuación 33 indica que el logaritmo de la concentración disminuye linealmente con el tiempo lo que se verifica mediante un experimento sencillo que consiste en colocar en

un recipiente a temperatura conocida una cierta cantidad inicial de N_2O_5 y luego medir a intervalos de tiempo conocidos la concentración remanente de N_2O_5 en el recipiente.

Los resultados experimentales obtenidos para esta reacción se muestran en la *Tabla 15.1*. Una vez obtenidas las concentraciones se representan los valores obtenidos en el experimento en la forma de $(\ln c)$ vs t (ecuación 33). Si se obtiene una línea recta se puede, por el momento, afirmar que la reacción es de primer orden y que la misma sigue la ecuación de velocidad 28.

t [m]	$[N_2O_5]$ [mol/L]
0	$1.5 \cdot 10^{-2}$
200	$9.6 \cdot 10^{-3}$
400	$6.2 \cdot 10^{-3}$
600	$4.0 \cdot 10^{-3}$
800	$2.5 \cdot 10^{-3}$
1000	$1.6 \cdot 10^{-3}$

Tabla 15.1: Concentraciones de N_2O_5 a distintos tiempos de reacción a $25^\circ C$.

En la *Figura 15.4* se muestra la representación gráfica de los valores experimentales de la *Tabla 15.1*.

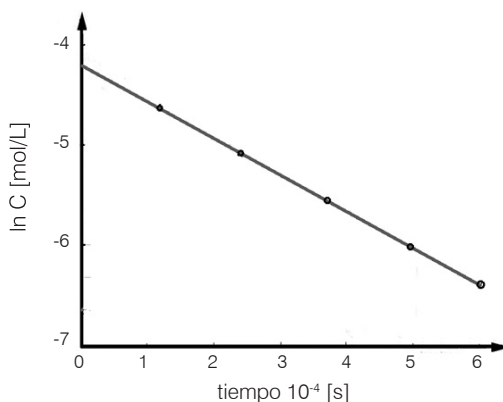


Figura 15.4: Representación gráfica de los resultados experimentales para la reacción de descomposición del N_2O_5 a $25^\circ C$.

Como se puede observar en la *Figura 15.3* el logaritmo de la concentración del N_2O_5 disminuye linealmente con el tiempo. Si se compara la ecuación 33 con la ecuación de una recta:

$$y = a + b x \quad (34)$$

De la comparación surge que la ordenada al origen es $\ln c_0$ y la pendiente es $-k$. Los resultados de la *Tabla 15.1* representados en la *Figura 15.4* producen un valor de la pendiente, es decir de la constante de velocidad, $k = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

En el párrafo anterior aseguramos que, por el momento, la reacción puede considerarse de primer orden. Es posible que una reacción muestre el mismo tipo de gráfico que el que se muestra en la *Figura 15.4* y no ser de primer orden. La comprobación definitiva de que una reacción es de primer orden se logra comparando otra cantidad que puede obtenerse de los resultados experimentales y de la ecuación de velocidad que postulamos.

De la ecuación 33 es posible calcular el tiempo necesario para que la concentración inicial del reactivo se reduzca a la mitad. Es decir:

$$c = \frac{1}{2} c_0 \quad (35)$$

Reemplazando esta cantidad en la ecuación 33 se obtiene:

$$\ln \frac{1}{2} c_0 = \ln c_0 - k t_{1/2} \quad (36)$$

Donde $t_{1/2}$ es el tiempo que debe transcurrir para que la concentración inicial se reduzca a la mitad. Despejando el tiempo de la ecuación 36 se obtiene:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (37)$$

La conclusión más importante que resulta de la ecuación 37 es que el $t_{1/2}$ es independiente de la concentración inicial. Si los resultados experimentales obtenidos para la reacción en estudio obedecen la ecuación 33 (dependencia lineal del logaritmo de la concentración con el tiempo) y la ecuación 37 también se verifica, se puede asegurar que la reacción es de primer orden. Repitiendo el experimento de descomposición del N_2O_5 para distintas concentraciones iniciales y determinando el valor de $t_{1/2}$ se obtiene que éste es 312.2 minutos, de modo que se confirma que la reacción es de primer orden. El $t_{1/2}$ se denomina *tiempo de vida media* de un reactivo.

El conocimiento de la vida media de un determinado reactivo tiene importancia en muchos aspectos. Por ejemplo, una sustancia liberada a la atmósfera, si tiene una vida media muy corta se dispersará en un volumen cercano a la zona donde fue liberada y viceversa. Los compuestos fluoroclorocarbonados (CFC) tienen una vida media muy larga por lo que una vez liberados a nivel del suelo, sobreviven hasta llegar a la alta atmósfera donde participan en reacciones químicas responsables de la disminución de la capa de ozono. El tiempo de vida media del mercurio, como ion Hg^{2+} , en el cuerpo humano es de aproximadamente 6 días.

Otro ejemplo de reacción de primer orden es la desintegración radiactiva de un núcleo atómico (tema del que nos ocuparemos en el *Capítulo 19*).

15.4. Reacciones de segundo orden

Para una reacción de segundo orden que incluye un único reactivo (A), la ecuación de velocidad puede escribirse de la siguiente manera:

$$v = k [A]^2 \quad (38)$$

La ley diferencial de velocidad es la siguiente:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2 \quad (39)$$

Integrando esta expresión sabiendo que a $t = 0$ $[A] = [A]_0$ se obtiene:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t \quad (40)$$

Tomemos como ejemplo de estudio la reacción de descomposición del NO_2 en fase gaseosa cuya ecuación es la siguiente:



Si se realiza un experimento y se determina la concentración del NO_2 a distintos tiempos se obtienen los resultados que se muestran en la *Tabla 15.2*.

tiempo [s]	$[\text{NO}_2]$ [mol/L]
0	0.0100
50	0.0079
100	0.0065
200	0.0048
300	0.0038

Tabla 15.2: Concentración del NO_2 en función del tiempo a 300°C .

Si se representa el logaritmo de la concentración de NO_2 en función del tiempo se obtiene la *Figura 15.5*.

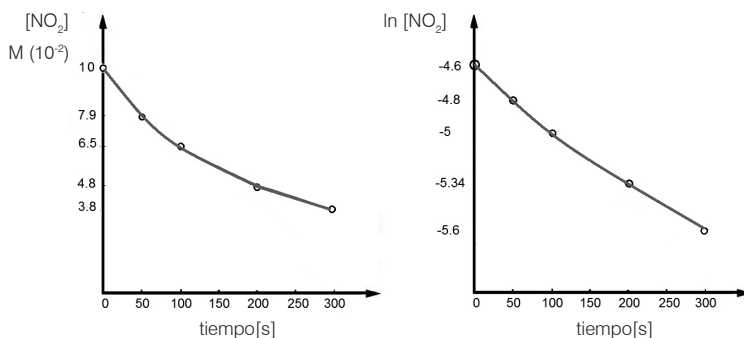


Figura 15.5: a) representación de la concentración y b) del logaritmo de la $[\text{NO}_2]$ en función del tiempo (datos tomados de la *Tabla 15.2*).

Evidentemente la reacción es de un orden diferente a cero y uno pues la *Figura 15.5* muestra que se obtiene en ambos casos una curva y no una línea recta. Si se supone que la reacción es de segundo orden se debe cumplir la ecuación 40 que impone una relación lineal entre la inversa de la concentración y el tiempo. En la *Figura 15.6* se representan los resultados experimentales de la *Tabla 15.2* que fueron utilizados en la *Figura 15.4*.

En este caso se obtiene una recta lo que implica el cumplimiento de la relación impuesta por la ecuación 40 que corresponde a una reacción de segundo orden.

La vida media de las especies que se transforman según una cinética de segundo orden no es constante y aumenta a medida que la concentración de los reactivos disminuye, de la ecuación 40 resulta:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [\text{A}]_0} \quad (42)$$

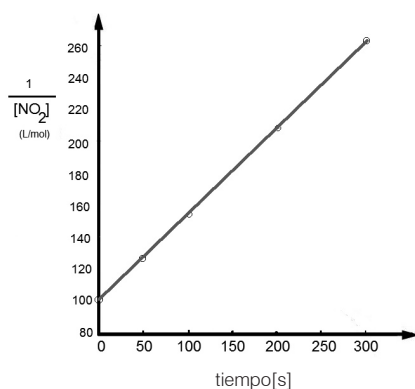


Figura 15.6: Representación de los resultados para la descomposición del NO_2 a 300°C (datos de la *Tabla 15.2*).

En el caso que presentamos para mostrar la ley de velocidad de una reacción de segundo orden solamente había un reactivo involucrado. Es posible observar una cinética de segundo orden global cuando hay más de un reactivo involucrado y el orden de reacción respecto de cada uno es 1. La velocidad de reacción en este caso es:

$$v = k [A] [B] \quad (43)$$

Es posible encontrar la ecuación que vincula las concentraciones con el tiempo por integración de la ecuación diferencial, el resultado es una expresión más complicada que la que hemos visto. En este texto no nos ocuparemos de leyes de velocidad más complejas pues está fuera de los objetivos de un curso básico de Química General.

15.5. Mecanismo de reacción

Al comienzo del capítulo indicamos que uno de los objetivos de la cinética química es estudiar y descubrir la secuencia de procesos físicos y químicos que ocurren para que la reacción química se produzca. El conjunto de pasos que lleva a una reacción recibe el nombre de *mecanismo de la reacción* y a cada paso o etapa se denomina *proceso elemental*.

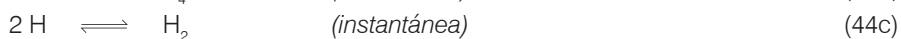
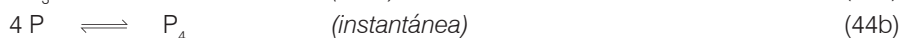
La suma de los pasos que constituyen el mecanismo es la reacción global. Los mecanismos de las reacciones pueden ser muy simples hasta extremadamente complejos.

El estudio de los mecanismos de reacción es un aspecto que escapa al nivel de un curso básico por lo que aquí solamente mostraremos un ejemplo muy simple que al mismo tiempo refuerza el concepto de que la estequiometría de la reacción no define el orden de la reacción.

El ejemplo elegido es la reacción de descomposición de la fosfina (PH_3) que puede representarse mediante la siguiente ecuación:



Experimentalmente se encuentra que esta reacción es de primer orden. Este hecho se explica con un mecanismo en etapas sucesivas que se pueden representar mediante las siguientes reacciones:



La primera reacción del mecanismo, 44a, representa la descomposición de la molécula de fosfina en sus átomos. Esta reacción debe, necesariamente, ser lenta pues

de lo contrario la fosfina no se podría aislar. Las siguientes dos reacciones, 44b y 44c, deben ser rápidas pues los átomos de fósforo y de hidrógeno tienen gran tendencia a agruparse formando las correspondientes moléculas. Todas las reacciones se presentan como reversibles siendo la velocidad de la reacción inversa opuesta a la de la directa en el sentido que, si la reacción directa es rápida la inversa será lenta y viceversa.

La reacción 44a es de primer orden. Las otras etapas al ser muy rápidas no afectan a la velocidad global de la reacción. Esto es así pues en cinética química *la etapa más lenta es la que controla la velocidad* de la reacción. En efecto, supongamos que se construye una gran autopista con capacidad para que transite por ella un número muy grande de vehículos por unidad de tiempo. Si en el medio de la autopista se requiere construir un puente y éste permite solamente el paso de un vehículo por minuto, por nuestra autopista el flujo de vehículos estará limitado por la capacidad de circulación que permite el puente sin importar el flujo que permiten los otros sectores de la autopista. En este caso, el puente representa la etapa lenta del proceso y es ésta la que limita el caudal de vehículos. Lo mismo ocurre en el mecanismo representado por las reacciones 44 a-c. El puente estrecho es la reacción 44a que, en consecuencia controla la velocidad de la reacción global (reacción 44) y hace que ésta sea de primer orden.

Una vez postulado este mecanismo deben realizarse los experimentos necesarios que permitan su comprobación. Entre estas pruebas, además de la determinación de las concentraciones de distintas especies en función del tiempo, se encuentra la misma identificación de dichas especies en el medio de reacción. Hoy en día existen muchas técnicas que permiten realizar esta tarea, muchas de las cuales son muy complejas.

15.6. Velocidad de reacción y temperatura: Energía de activación

Una de las variables que más influye en la velocidad de una reacción química es la temperatura. Por regla general el aumento de la temperatura eleva casi invariablemente la velocidad de una reacción química en grado notable. En particular, en los procesos homogéneos, la velocidad específica se duplica o triplica por cada 10 grados de aumento de temperatura.

La primera teoría que explica la influencia de la temperatura y concentraciones en reacciones homogéneas entre gases, es la conocida como *teoría de las colisiones*. Esta teoría, si bien explica cualitativamente el efecto de la concentración y la temperatura sobre la velocidad de reacción, no puede hacerlo cuantitativamente. Según esta teoría dos moléculas o átomos pueden reaccionar si se aproximan a una distancia crítica denominada *distancia de choque* o colisión. En realidad, las moléculas al aproximarse a una distancia determinada interactúan entre ellas y si las condiciones son apropiadas, la interacción es muy fuerte y se produce la reacción química. La falla de la teoría de las colisiones radica en el hecho de que, dado que el número de choques deducido de la teoría cinética de los gases, es muy grande esto implicaría que todas las reacciones deberían ser muy rápidas.

La experiencia indica que esto no es cierto en todos los casos pues hay reacciones que ocurren muy lentamente. Además esta teoría predice que el aumento de la velocidad con la temperatura debe ser proporcional al aumento del número de choques. La dependencia del número de choques con la temperatura, obtenida de la teoría, es con la \sqrt{T} lo que no es suficiente para explicar el gran aumento de la velocidad observado cuando aumenta la temperatura. Por ejemplo, entre las temperaturas $T_1 = 300 \text{ K}$ y $T_2 = 310 \text{ K}$ la relación es $\sqrt{T_2/T_1} = 1.015$. Esto indicaría que la velocidad de la reacción a la temperatura más alta debiera ser 1.015 veces mayor que a la temperatura menor. Los resultados experimentales, tal como se dijo antes, muestran que esta conclusión es errónea.

Tal como vimos al estudiar las distribuciones de moléculas con respecto a su energía cinética (*Capítulo 5*) la velocidad media de las moléculas es poco sensible a la temperatura por lo que se explica el pequeño aumento del número de colisiones con el aumento de la temperatura. Debemos pues, encontrar otra propiedad que sea sensible en un grado tal que nos permita explicar el incremento en la velocidad de las reacciones con el aumento de la temperatura.

Si analizamos las distribuciones de Maxwell-Boltzman, con respecto a la energía cinética de las moléculas de un gas, se puede encontrar el factor que buscamos. En la *Figura 15.7* se muestran las distribuciones de moléculas con respecto a la energía cinética de las mismas a dos temperaturas.

En las curvas representadas, el área bajo cada una de ellas, desde E_0 , es proporcional al número de moléculas con energía cinética mayor que E_0 (área sombreada para una de las curvas en la *Figura 15.7*). A medida que aumenta la temperatura el área bajo la curva desde E_0 aumenta. Este cambio es más marcado cuanto E_0 está más cerca de la cola de la distribución. Ahora bien, si admitimos que las moléculas que reaccionan son aquéllas que al chocar tienen una energía cinética mayor o igual que cierto mínimo, es posible explicar porqué las velocidades de reacción son por lo general mayores y más sensibles a cambios de la temperatura que lo que predice la teoría de choques.

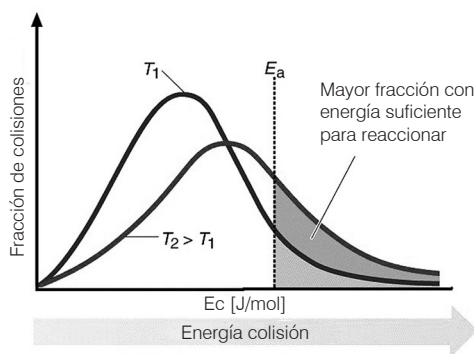


Figura 15.7: Distribuciones de moléculas con respecto a la energía cinética. $T_1 < T_2$.

La energía mínima, E_o , requerida para que se produzca la reacción entre dos especies que colisionan (colisión efectiva), se denomina *energía de activación* y es una variable importante para determinar la magnitud de la velocidad. Si E_o está cerca del máximo de la distribución, la velocidad de la reacción siempre será alta y al mismo tiempo, poco dependiente de la temperatura.

En cualquier colisión efectiva se rompen algunos enlaces químicos y se forman otros mientras que la energía total de las partículas permanece constante.

Según la teoría del *complejo activado*, el origen de los requerimientos de la energía de activación se puede explicar fácilmente si suponemos que entre los reactivos y los productos existe un agrupamiento atómico que tiene una energía potencial mayor. A esta agrupación se la denomina complejo activado que no es una sustancia química en el sentido completo del término a pesar de que han podido ser aislados e identificados muchos ejemplos. Los complejos activados presentan vidas medias que van de los pocos minutos hasta el tiempo tan corto de una vibración atómica.

En las *Figuras 15.8 y 15.9* se muestran esquemas de reacciones endotérmicas y exotérmicas y la ubicación de los respectivos complejos activados. En estos gráficos se representa la energía potencial de reactivos, productos y complejo activado en función de una variable denominada *coordenada de reacción*. La coordenada de reacción es cualquier propiedad del sistema que puede definirse de modo que cambia entre el valor cero, cuando solamente hay reactivos, hasta el valor uno, cuando se alcanzan los productos.

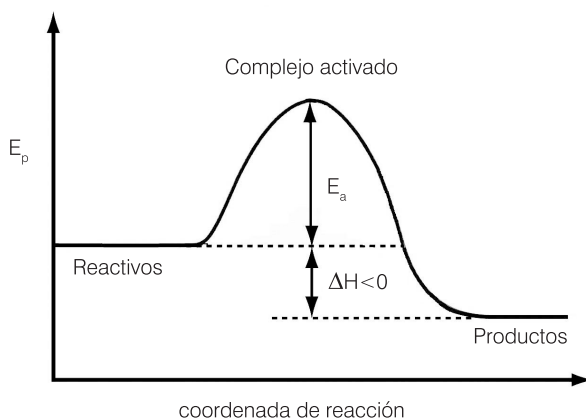


Figura 15.8: Esquema de energía potencial para una reacción exotérmica.

En el ejemplo de la *Figura 15.8*, los reactivos tienen una energía potencial mayor que los productos, y la diferencia entre ambas es la cantidad de energía (ΔH) que se libera cuando la reacción ocurre a presión constante. Entre los estados que representan a los reactivos y productos se ha representado el estado intermedio o complejo activado. Para

llegar a este estado, los reactivos deben ganar la cantidad de energía que en el gráfico se indica como E_a y que fuera definida como energía de activación. Una vez que se llega al complejo activado, éste puede sufrir uno de dos procesos. Puede, por un lado, descomponerse y transformarse en productos o bien puede sufrir una descomposición que regenera los reactivos. Ambos procesos ocurren con una determinada probabilidad de modo que el sistema puede alcanzar el estado de equilibrio al cabo de un cierto tiempo.

El esquema de la *Figura 15.9* corresponde a una reacción endotérmica y la única diferencia con el caso anterior está en la posición relativa de reactivos y productos. En este caso los reactivos tienen menor energía potencial que los productos. El resto del esquema se explica de la misma forma que en el caso de una reacción exotérmica.

El premio Nobel de Química en 1999 fue otorgado al investigador A.H. Zewail por sus estudios de la cinética de reacciones químicas en la escala de tiempo del femtosegundo (10^{-15} s). La técnica que él desarrolló permite el estudio de los estados de transición cuya vida es del orden del femtosegundo. Uno de los primeros ejemplos estudiados fue la reacción de disociación del ICN por acción de la luz. Este tipo de reacción recibe el nombre genérico de fotofragmentación y para este ejemplo se la puede representar como sigue:

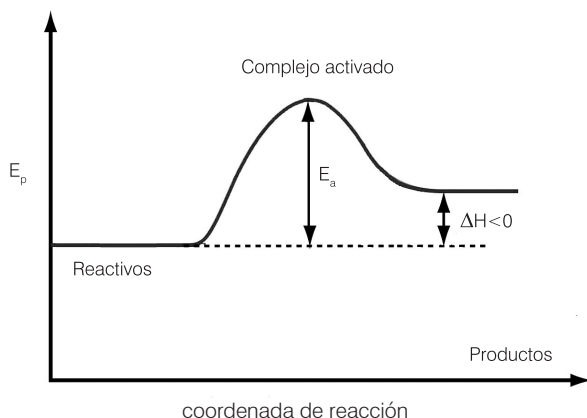
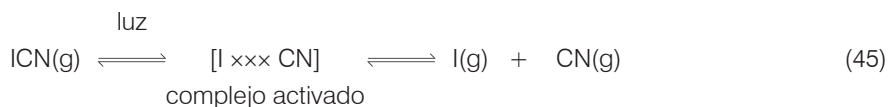
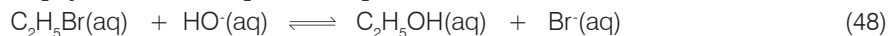


Figura 15.9: Esquema de energía potencial para una reacción endotérmica.

La técnica desarrollada por Zewail permitió la identificación del complejo activado y además determinar que una vez que la molécula absorbe la luz se tardan unos pocos cientos de femtosegundos en producirse la ruptura del enlace I-C.

A continuación analizaremos cuantitativamente la influencia de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones. La forma más práctica de estudiar este efecto es analizando el comportamiento de las constantes de velocidad que, como se dijo al comienzo, para una reacción determinada dependen solamente de la temperatura. En la *Tabla 15.3* se muestran los valores de las constantes de velocidad a distintas temperaturas para algunas reacciones químicas que se muestran a continuación.



Las dos primeras reacciones, que ya hemos utilizado como ejemplos antes, ocurren en fase gaseosa, mientras que la tercera es una reacción que ocurre en fase líquida donde el solvente es el agua. Las ecuaciones de velocidad para las dos primeras reacciones son las siguientes:

$$v = k [\text{HI}]^2 \quad (49)$$

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (50)$$

La reacción entre el bromoetano y los oxhidrilos de la solución, reacción 48, es una reacción de segundo orden.

Reacción	T [K]	k	E _a [kJ/mol]
46	500	6.4 10 ⁻⁹ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	173.0
	600	9.7 10 ⁻⁶	
	700	1.8 10 ⁻³	
	800	9.7 10 ⁻²	
47	298	3.7 10 ⁻⁵ s ⁻¹	103.5
	318	5.1 10 ⁻⁴	
	328	1.7 10 ⁻³	
	338	5.2 10 ⁻³	
48	298	8.8 10 ⁻⁵ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	88.8
	303	1.6 10 ⁻⁴	
	308	2.8 10 ⁻⁴	
	313	5.0 10 ⁻⁴	
	318	8.5 10 ⁻⁴	
	323	1.4 10 ⁻³	

Tabla 15.3: Constantes de velocidad para las reacciones 46, 47 y 48 a distintas temperaturas y sus energías de activación.

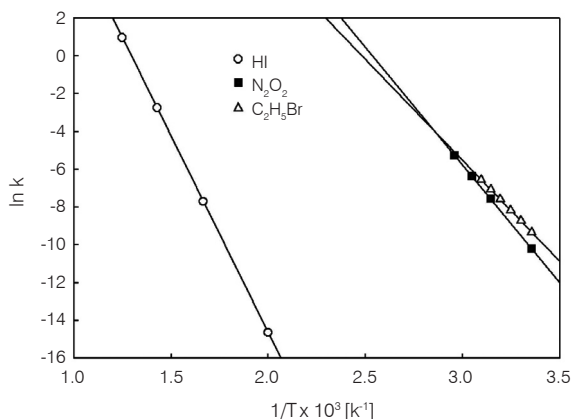


Figura 15.10: Representación del logaritmo natural de la constante de velocidad en función de la inversa de la temperatura para las reacciones 46, 47 y 48.

Arrhenius encontró que si se representa el logaritmo natural de las constantes de velocidad en función de la inversa de la temperatura absoluta se obtienen líneas rectas. En la *Figura 15.9* se muestran los gráficos obtenidos con los datos de la *Tabla 15.3*. La ecuación general de la recta que representa los resultados de la *Figura 15.9* es:

$$\ln k = a - b/T \quad (51)$$

Se puede demostrar que la pendiente, b , de la recta obtenida es la energía de activación de la reacción dividida por R (constante universal de los gases):

$$b = E_a/R \quad (52)$$

y la ordenada al origen que recibe el nombre de factor de frecuencia está vinculada con el cambio de entropía del proceso. En la *Tabla 15.3* se indican los valores de energías de activación obtenidas a partir de los datos de la *Tabla* y la *Figura 15.9*.

Reordenando la ecuación 51 y reemplazando la pendiente y ordenada de la recta por sus valores, se obtiene la ecuación:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (53)$$

Esta ecuación que se conoce con el nombre de ecuación de Arrhenius, es de naturaleza empírica y se obtiene, en un rango de temperatura, para reacciones gaseosas homogéneas, reacciones en solución y heterogéneas pero frecuentemente fracasa en el caso de reacciones en cadena.

La ecuación de Arrhenius se utiliza normalmente para predecir el valor de la constante de velocidad a una temperatura dada sobre la base de los valores conocidos a otras temperaturas. Para dos temperaturas, T y T', es:

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{R T'} \quad (54)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (55)$$

Suponiendo que tanto el factor de frecuencia, A, como la energía de activación, E_a, no cambian con la temperatura y restando ambas expresiones se obtiene:

$$\ln k' - \ln k = - \frac{E_a}{R T'} + \frac{E_a}{R T} \quad (56)$$

De donde resulta después de reordenar la ecuación:

$$\ln \left(\frac{k'}{k} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (57)$$

15.7. Reacciones en cadena

En el transcurso de una reacción en cadena se producen compuestos intermedios altamente reactivos que, a su vez, reaccionan produciendo otros productos también muy reactivos. En muchos casos este compuesto intermedio, denominado portador de la cadena, es un radical.

En algunos casos las reacciones en cadena se propagan tan rápidamente que se convierten en lo que conocemos como *explosiones*. Las explosiones suelen suceder cuando las reacciones en cadena en algunas de sus etapas producen ramificaciones y por lo tanto más intermediarios. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno. Ambos gases se combinan en una reacción en cadena en la cual los intermediarios son especies denominadas *radicales*. Los radicales son especies que poseen al menos un electrón desapareado lo que las hace muy reactivas y de una vida media muy corta. En el caso de la reacción del hidrógeno con el oxígeno, la cadena comienza con la formación de átomos de hidrógeno por efecto, por ejemplo, de una chispa:



Esta reacción recibe el nombre de iniciación de la cadena. La ramificación ocurre en la reacción siguiente en la que se producen dos radicales:



También se producen dos radicales cuando el átomo de oxígeno ataca a la molécula de hidrógeno:



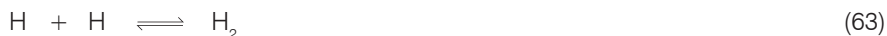
Como resultado de estas reacciones de ramificación se produce un número muy grande de radicales que toman parte en nuevos eventos de ramificación. La velocidad de la reacción aumenta rápidamente y ocurre la explosión típica de muchas reacciones de combustión.

La reacción entre el cloro y el hidrógeno es también una reacción en cadena. El mecanismo propuesto para explicar su cinética, se puede representar mediante dos etapas:



Esta reacción que ocurre lentamente en la oscuridad se convierte en explosiva si se ilumina el recipiente de reacción. El efecto de la luz sobre la mezcla de reacción es la producción de átomos de cloro por disociación de esta molécula. El análisis de las etapas propuestas para la reacción muestra que se han combinado una molécula de hidrógeno y una de cloro y se han producido dos átomos, uno de cloro y otro de hidrógeno. Estos átomos formados reaccionan con otras moléculas según el mismo esquema. De esta forma, la formación de unos pocos átomos de cloro inicia una cadena de reacciones que se repiten hasta que alguno de los reactivos se termine. A este tipo de reacciones se las denomina *reacciones en cadena*.

A pesar de que aparentemente las reacciones en cadena parecen no tener fin hasta que alguno de los reactivos se termina, existen reacciones que tienden a cortar la cadena. En el caso de la reacción entre cloro e hidrógeno estos procesos son:



Estas reacciones tienden a cortar la cadena por eliminación de las especies reactivas, Cl e H.

En resumen, las reacciones en cadena comienzan con la formación de un producto intermedio muy reactivos (etapa de iniciación) que propaga la cadena y termina con la recombinación de los radicales. Las reacciones que muestran ramificaciones pueden convertirse en explosivas.

15.8. Velocidad de reacción y equilibrio químico

El último aspecto que trataremos en este capítulo se refiere a la relación de lo que acabamos de ver sobre la velocidad de una reacción y el equilibrio químico que estudiamos en un capítulo previo.

Consideremos una reacción química cualquiera dada por:



La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \quad (67)$$

Supongamos también que el mecanismo de esta reacción muestra que tanto la reacción directa como la inversa son procesos elementales de segundo orden cuyas ecuaciones de velocidad son:



y



Cuando se estudió el equilibrio químico se dijo que esta situación se alcanza cuando las velocidades de ambos procesos, directo e inverso, se igualan. Por lo tanto se puede escribir, a partir de las ecuaciones 68 y 69:

$$k_d [A] [B] = k_i [C] [D] \quad (70)$$

Reordenando esta expresión se obtiene:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \quad (71)$$

Comparando esta expresión con la de la constante de equilibrio (ecuación 67) resulta que:

$$K = \frac{k_d}{k_i} \quad (72)$$

Esto significa que la constante de equilibrio es igual al cociente de las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa.

La expresión de la constante de equilibrio en función de las constantes de velocidad es consistente con el principio de Le Chatelier. Según este principio, cuando se aumenta la temperatura el equilibrio se desplaza en la dirección en que la reacción sea

endotérmica. Si la reacción directa es endotérmica, la energía de activación será mayor para la reacción directa que para la inversa (*ver Figura 15.9*). Cuanto más elevada sea la energía de activación mayor será la dependencia de la reacción directa con la temperatura. Por lo tanto, cuando se aumenta la temperatura la constante de velocidad de la reacción directa aumenta más que la de la reacción inversa. Como resultado K aumenta y el equilibrio se desplaza hacia los productos tal como predice el principio de Le Chatelier y el tratamiento cuantitativo que presentamos en su momento.

Problemas y preguntas

15.1 Problemas resueltos

P-1. Para la reacción $A \rightarrow B$ se encontró que la velocidad de la reacción aumentó en un factor 8 cuando se duplicó la concentración de A. ¿Cuál es el orden de la reacción?

Se puede escribir que:

$$v = k [A]^n \quad (1)$$

El orden de la reacción, n , se puede determinar mediante el siguiente razonamiento. Si se supone que la velocidad $v = 1$ cuando $[A] = 1$ vale que:

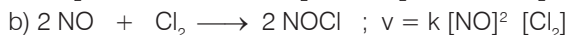
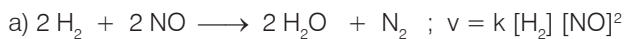
$$1 = k [1]^n \quad (2)$$

Cuando se duplica la $[A]$ es decir, $[A] = 2$, la velocidad se incrementa en un factor 8 es decir $v = 8$, por lo tanto:

$$8 = k [2]^n \quad (3)$$

Para que las ecuaciones 2 y 3 sean válidas se requiere que $n = 3$, es decir, la reacción es de 3er. orden.

P-2. A continuación se dan algunas leyes de velocidad. ¿Cuál es el orden total en cada caso y el orden de la reacción con respecto a cada uno de los reactivos?



Respuesta: a) orden total = 3; orden 1 respecto al hidrógeno y 2 respecto al NO;
b) orden total = 3; orden 2 respecto al NO y 1 respecto al cloro.

P-3. La constante de velocidad de una reacción es, a 20°C , $1.5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, mientras que a 30°C la constante toma el valor $2.5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Calcule la energía de activación para esta reacción empleando la ecuación de Arrhenius.

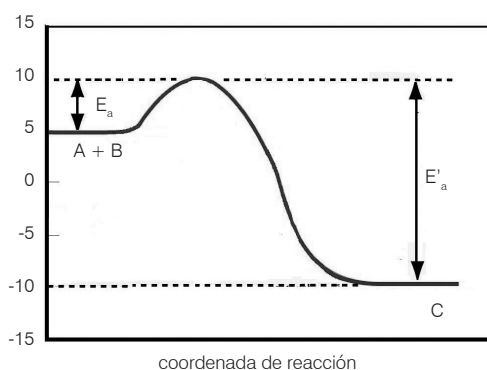
La ecuación de Arrhenius se puede escribir como:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

Donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad a las temperaturas absolutas T_1 y T_2 , E_a es la energía de activación y R la constante universal de los gases.

Reemplazando los valores numéricos dados en el enunciado del problema y despejando la energía de activación, se obtiene: $E_a = 37.4 \text{ kJ/mol}$.

P-4. Para la reacción $A + B \longrightarrow C$ se ha encontrado el diagrama de energía potencial que se muestra a continuación. Calcule a partir de la figura: a) ΔH de la reacción; b) la energía de activación para la reacción directa; c) la energía de activación para la reacción inversa.



El ΔH de la reacción es la energía liberada neta $= -10 \text{ kcal/mol} - 5 \text{ kcal/mol} = -15 \text{ kcal/mol} = -62.8 \text{ kJ/mol}$ y la reacción es exotérmica. Las energías de activación para las reacciones directa e inversa se indican en el gráfico de modo que resultan aproximadamente: $E_a = 10 \text{ kcal/mol} - 5 \text{ kcal/mol} = 5 \text{ kcal/mol} = 20.9 \text{ kJ/mol}$; y para la reacción inversa $E'_a = 10 \text{ kcal/mol} - (-10 \text{ kcal/mol}) = 20 \text{ kcal/mol} = 83.68 \text{ kJ/mol}$.

P-5. Una reacción tiene una energía de activación de 80 kJ/mol . ¿Cuál será el efecto sobre la velocidad al aumentar la temperatura de 20° C a 30° C ?

Empleando la ecuación de Arrhenius, ecuación 4, se puede obtener la relación de las constantes de velocidad a ambas temperaturas. Esta relación muestra el efecto del aumento de la temperatura en la velocidad.

Reemplazando los valores numéricos dados se obtiene:

$$\frac{k_1}{k_2} = 3.13$$

Lo que indica que la velocidad se hace 3.13 veces mayor a 30° C que a 20° C .

15.2. Problemas propuestos

P-6. Para la siguiente reacción hipotética $3A + B \rightarrow D + E$, la velocidad de formación de D es proporcional a $[A][B]^2$; ¿porqué factor se aumenta la velocidad al duplicar la concentración de A y B simultáneamente?

Respuesta: 8

P-7. Para la reacción en fase gaseosa $A + B \rightarrow C$, la velocidad está dada por $v = k [A] [B]$. Si se reduce repentinamente el volumen del reactor a 1/4 del volumen original calcule la nueva velocidad de reacción en función de la velocidad inicial.

Respuesta: $v' = 16 v$

P-8. Una reacción tiene, a 200°C , una constante de velocidad $k = 3.5 \cdot 10^{-4}$ y una energía de activación de 100.5 kJ/mol . Calcule la constante de velocidad a 150°C .

Respuesta: $1.72 \cdot 10^{-5}$

P-9. Al estudiar la cinética de la reacción $A + B \rightarrow AB$ se obtuvieron los siguientes datos:

[A] (M)	[B] (M)	v (moles de A.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0.1	0.1	$4.0 \cdot 10^{-5}$
0.2	0.1	$8.0 \cdot 10^{-5}$
0.2	0.2	$8.0 \cdot 10^{-5}$

Calcule: a) el orden de reacción con respecto a A; b) el orden de reacción con respecto a B; c) la constante de velocidad.

Respuesta: a) el orden respecto a A = 1; b) el orden respecto a B = 0; c) la constante de velocidad, $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

P-10. Las velocidades de formación del NO_2 para la reacción: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ son las que se muestran en la tabla siguiente:

[NO] (M)	[O ₂] (M)	v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0.0010	0.0010	$7.1 \cdot 10^6$
0.0020	0.0010	$2.8 \cdot 10^7$
0.0020	0.0030	$8.5 \cdot 10^7$

Calcule: a) el orden de reacción respecto a cada reactivo; b) la constante de velocidad.

Respuesta: a) la reacción es de orden 2 con respecto al NO y de primer orden con respecto al O₂; b) $k = 7.1 \cdot 10^{15} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

P-11. Para la reacción $A \rightarrow B$ se obtuvieron los siguientes datos a 25°C :

[A] (M)	0.461	0.371	0.298	0.196	0.123
t (s)	0	5	10	20	30

Determine si la reacción es de primer orden y en caso de ser así, calcule el tiempo de vida media.

Respuesta: La reacción es de primer orden y $t_{1/2} = 15.9\text{ s}$.

P-12. ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad específica para una reacción de orden: a) 0; b) 1; c) 2.

Respuesta: a) mol/l.s; b) s^{-1} ; c) $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

P-13. Para la reacción $A + B \rightarrow C$, escriba la ley de velocidad, orden de reacción y valor de k, conociendo los siguientes datos experimentales:

Experiencia	[A]	[B]	Velocidad inicial/($\text{mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0.10 M	0.10 M	$2 \cdot 10^{-4}$
2	0.20 M	0.10 M	$8 \cdot 10^{-4}$
3	0.40 M	0.20 M	$2.56 \cdot 10^{-2}$

Respuesta: $v = k C_A^2 \cdot C_B^3$ orden: 5 $k = 20 \text{ M}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

P-14. En una reacción de primer orden, reacciona el 50% del reactivo en 25 minutos. Calcular el tiempo necesario para transformar el 90%.

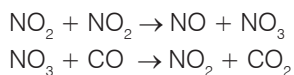
Respuesta: tiempo = 83 min

P-15. La constante de velocidad específica de una reacción es $2.20 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a 184.4°C y $3.07 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a 326.9°C . Calcular:

a) La energía de activación. **b)** La constante de velocidad a 200°C . **c)** Calcular el factor pre-exponencial (A) de la ecuación de Arrhenius.

Respuesta: a) $E_a = 5335 \text{ J/mol}$ b) $2.30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ c) $A = 8.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

P-16. Para la reacción: $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ la ley de velocidad es $v = k [\text{NO}_2]^2$. Se propuso el siguiente mecanismo:

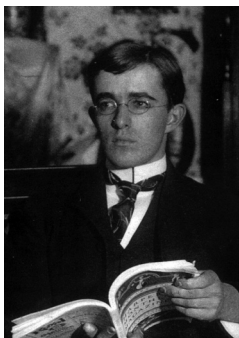


¿Cuál es la etapa lenta?

Respuesta: primera

Los protagonistas

Irving Langmuir (1881 - 1957)



Como investigador de la General Electric Company, Langmuir realizó contribuciones científicas a la química, la física y las ciencias de la atmósfera. Recibió su doctorado de Walther Nernst en la Universidad de Göttingen, Alemania. Sin embargo, se cansó rápidamente de la enseñanza y en 1909 obtuvo un puesto en el laboratorio de investigación de la recientemente formada compañía General Electric.

Su primer trabajo estuvo centrado en resolver los problemas que había en las nuevas lámparas incandescentes con filamento de tungsteno. Langmuir se concentró en los principios básicos que regían el funcionamiento de la lámpara, las reacciones químicas que tenían lugar en su interior y que eran catalizadas por el filamento caliente de tungsteno. Finalmente, sugirió llenar las lámparas con nitrógeno, que luego fue reemplazado por el argón, y retorcer los filamentos hasta darles forma de espiral como medidas para evitar la evaporación del tungsteno del filamento.

Sus intereses en los principios básicos de la química lo involucraron en el desarrollo de la teoría del enlace químico en términos de electrones, para lo cual se basó en las ideas de Lewis. Como consecuencia de estos estudios sugirió que el enlace químico se formaba por coparticipación de los electrones (enlace covalente).

Sus estudios sobre la química de superficies y las fuerzas químicas en las interfases, todos muy vinculados con innumerables procesos biológicos y tecnológicos, le valieron el Premio Nobel de Química en 1932. Desarrolló el concepto de adsorción según el cual una molécula que choca contra una superficie permanece en contacto con ésta durante un cierto tiempo antes de volver a la fase de origen formando, en consecuencia, una capa monomolecular que cubre la superficie.

Desarrolló una cantidad importante de técnicas experimentales incluyendo el uso de tubos de vacío para estudiar la interfase gas - sólido y las películas de aceite que se forman en la interfase líquido - líquido. Trabajos experimentales y teóricos en el campo de las descargas eléctricas en gases sirvieron de base para el establecimiento de una nueva disciplina conocida como física de plasmas.

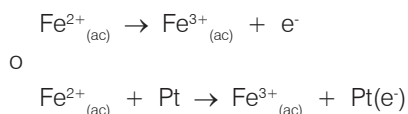
Mantuvo durante toda su vida un interés por la meteorología que incluyó trabajos realizados durante la Segunda Guerra Mundial para desarrollar un sistema anti-hielo para las alas de los aviones. Propuso la realización de experimentos tendientes a sembrar las nubes con dióxido de carbono sólido para evitar la caída de granizo y convertirlo en lluvia.

Capítulo 16

Electroquímica

La electroquímica estudia la influencia de un campo eléctrico en el movimiento iónico (transporte de iones) y los procesos de carga eléctrica en sistemas materiales asistidos por un campo eléctrico local o aplicado.

Desde el punto de vista electroquímico la corriente eléctrica es el resultado del movimiento de iones y el desplazamiento de electrones. Los iones en solución conducen la corriente eléctrica. La transferencia de carga (electrones), por ejemplo un proceso redox, puede ocurrir en una fase (reacción homogénea) o en una interfaz (reacción heterogénea). Por ejemplo la reacción en solución



en un electrodo de platino sumergido en la solución conductora que contiene iones Fe^{2+} .

En este capítulo estudiaremos, en primer lugar, el problema de la conducción eléctrica en una solución electrolítica, es decir los fenómenos que ocurren cuando pasa corriente eléctrica como consecuencia de una diferencia de potencial eléctrico. Luego se estudiarán las reacciones químicas en las que una sustancia gana o pierde electrones.

A continuación presentaremos las formas para aprovechar la energía química almacenada en diversas sustancias en forma de energía eléctrica utilizando pilas o celdas electroquímicas.

Finalmente dedicaremos partes del capítulo para presentar algunas aplicaciones importantes de la electroquímica.

16.1. Conductores y Conductibilidad

Una corriente eléctrica es un flujo de cargas eléctricas o iones originados por una diferencia de potencial aplicado a través de un conductor. Hay distintos tipos de conductores según la especie que transporta la corriente eléctrica:

- Los *conductores electrónicos* (movimiento de electrones)
- Los *conductores electrolíticos* (movimiento de iones)

Los metales son conductores electrónicos y las soluciones electrolíticas conducen la corriente mediante el movimiento de iones.

En los conductores electrónicos la corriente eléctrica es debida a un flujo de electrones impulsados por una diferencia de potencial entre los extremos del conductor. En este tipo de conductores no hay transferencia de materia. Los metales son los conductores de esta clase más conocidos y utilizados. En el *Capítulo 9 (9.4.1)* se mostró cómo un sólido no conductor puede convertirse en conductor por agregado de impurezas. Este grupo de sólidos constituye los denominados semiconductores y al agregado de las impurezas se lo conoce como *dopado*. Finalmente, existe otra clase de conductores electrónicos denominados *superconductores*. Este tipo de material conduce la corriente eléctrica sin resistencia de manera que no hay pérdida de energía al transportar la corriente como ocurre en los conductores ordinarios. Hasta 1987 todos los superconductores eran metales enfriados a temperaturas cercanas al cero absoluto. Ese año se publicó el descubrimiento del primer superconductor a, lo que se considera, altas temperaturas. Este tipo de materiales son en general de tipo cerámicos con estructuras complejas tales como el $\text{YbLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que muestra superconductividad a temperaturas del orden de 100 K.

En los conductores electrolíticos el flujo de carga, es decir la corriente eléctrica, es debido al movimiento de iones en un medio que los contiene verificándose una transferencia neta de materiales entre dos regiones del sistema. Los conductores de esta clase son llamados electrolitos y pueden ser sustancias puras tales como sales fundidas o soluciones de sales, ácidos o bases en agua.

Antes de continuar es necesario definir las unidades eléctricas más importantes. La primera es la unidad de intensidad de corriente, I , que es el Ampère cuyo símbolo es A . La carga eléctrica se mide en Coulombios, cuyo símbolo es C , y es la cantidad de carga eléctrica transportada por un Ampère en un segundo. Es decir:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times \text{s} \quad (1)$$

La diferencia de potencial (V) se expresa en Voltio. El trabajo realizado para transportar 1 C a través de un conductor bajo la diferencia de potencial de $1V$ es de 1 Joule . Por lo tanto se puede escribir que:

$$[V] = \text{J A}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

La ley de Ohm establece que la diferencia de potencial es proporcional a la intensidad de corriente que circula. La constante de proporcionalidad es la resistencia del conductor. La ley de Ohm se expresa como sigue:

$$V = I R \quad (3)$$

por lo tanto, la unidad de resistencia es el Ohm y se simboliza con Ω . De la ecuación 3:

$$[V] = [A \Omega] \quad (4)$$

y la unidad de resistencia queda definida como:

$$[\Omega] = VA^{-1} \quad (5)$$

La inversa de la resistencia es la conductancia, su símbolo es S y la unidad de conductancia es el Siemens:

$$[S] = [\Omega^{-1}] \quad (6)$$

16.1.1. Resistividad y Conductividad

La longitud y sección de un conductor están relacionados con la resistencia a través de una propiedad del conductor denominada *resistividad*. La expresión matemática de la resistividad para un paralelepípedo es (para otras geometrías se obtiene otra relación):

$$\rho = \frac{A R}{L} \quad [\Omega \cdot m] \quad (7)$$

Donde ρ es la resistividad, A el área de la sección del conductor en m^2 , R su resistencia en Ω y L la longitud del mismo en m. Por lo tanto, las unidades de la resistividad son Ωm . La inversa de la resistividad se denomina conductancia específica y se simboliza con la letra κ y se define como:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A R} \quad [\Omega^{-1} \cdot m^{-1}] \quad (8)$$

La conductividad para una solución de un electrolito se denomina conductividad electrolítica.

16.1.2. Medida de la conductividad electrolítica

La determinación de la conductividad electrolítica específica de una solución se realiza empleando una celda de conductividad cuyo esquema se muestra en la *Figura 16.1*.

La celda de conductividad está compuesta por dos electrodos de platino de área conocida y separados a una distancia fija y conocida. La celda se sumerge en una solución electrolítica cuya conductividad se desea determinar. Es importante señalar que, en caso de tratarse de una solución acuosa, la misma debe prepararse con *agua de conductividad*. ($\kappa = 0.05 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ a 18°C). Esta agua ha sido previamente desmineralizada y deionizada, es decir se le han eliminado todas las impurezas posibles que de estar presentes alteran los resultados. En este caso no sirve utilizar agua destilada común pues ésta contiene trazas de H^+ y HCO_3^- provenientes de la disolución de CO_2 que, como se dijo, alteran el resultado. Estos iones dan una conductividad del orden de $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

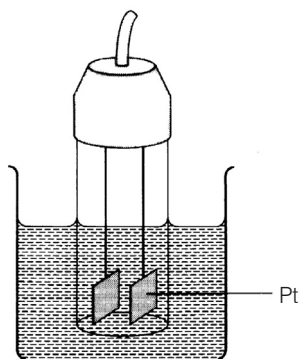


Figura 16.1: Esquema de una celda de conductividad.

Para una celda conocida la determinación de la conductividad específica se basa en el uso de la ecuación:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A R} \quad (9)$$

Dado que el área, A , de los electrodos y la distancia que los separa, L , son conocidos, la determinación de la conductividad implica la medida de la resistencia, R , de la solución. Para ello se emplea el circuito de la *Figura 16.2* que se conoce como puente de Wheatstone.

Este dispositivo cuenta con una fuente de corriente alterna, una resistencia variable constituida por un alambre, AB , y un contacto móvil, X . Otra resistencia variable, R_p , es intercalada en el circuito para realizar un ajuste grueso. El objetivo del experimento es determinar la resistencia de la celda de conductividad para lo cual se modifican las otras resistencias del circuito hasta que no circula corriente por el mismo, hecho que

se verifica cuando el osciloscopio del sistema así lo indica. Cuando no circula corriente se puede demostrar que:

$$R = \frac{BX}{AX} = R_r \quad (10)$$

En el dispositivo se utiliza una fuente de corriente alterna para evitar que ocurra la electrólisis de la solución.

En la ecuación 9 la cantidad L/A se denomina constante de la celda y debe determinarse previamente empleando una solución de conductividad conocida. En general se emplea para esta determinación una solución 0.1 M de KCl.

16.1.3 Conductividad molar

La conductividad de una solución depende de la concentración de los iones del electrolito presentes en la solución. Por esto se emplea la conductividad molar, Λ , para expresar la conductividad de una solución. La conductividad molar está dada por:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (11)$$

donde c es la concentración del electrolito expresada en mol/L. Por lo tanto las unidades de Λ son $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

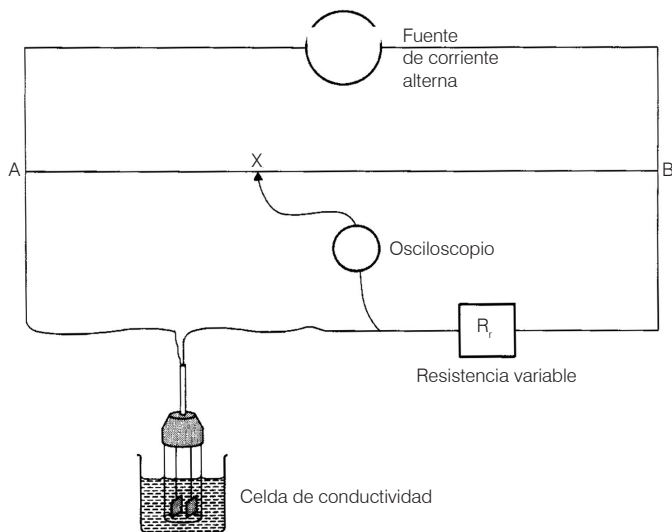


Figura 16.2: Esquema del circuito para determinar la conductividad de una solución.

16.1.4. Variación de la conductividad molar con la concentración

En general la conductividad molar, Δ , disminuye al aumentar la concentración del electrolito. La dependencia exacta de la conductividad molar con la concentración depende de la naturaleza del electrolito. Es posible encontrar dos tipos de comportamiento según se trate de un electrolito fuerte (totalmente dissociado) o uno débil (parcialmente dissociado).

La conductividad molar de una solución de un electrolito fuerte, a bajas concentraciones, está descrita por la ley empírica formulada por Kohlrausch cuya forma matemática es:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - b \sqrt{c} \quad (12)$$

donde b es una constante y Λ^∞ es la denominada conductividad molar a dilución infinita, es decir, cuando la concentración del electrolito tiende a cero:

$$\Lambda \rightarrow \Lambda^\infty \quad \text{para } c \rightarrow 0 \quad (13)$$

El valor de Λ^∞ se puede obtener de un gráfico de la conductividad molar en función de la \sqrt{c} y extrapolando a concentración cero. En la *Figura 16.3* se muestran ejemplos de la variación de la conductividad molar con la concentración para un electrolito fuerte (KCl) y para uno débil (ácido acético).

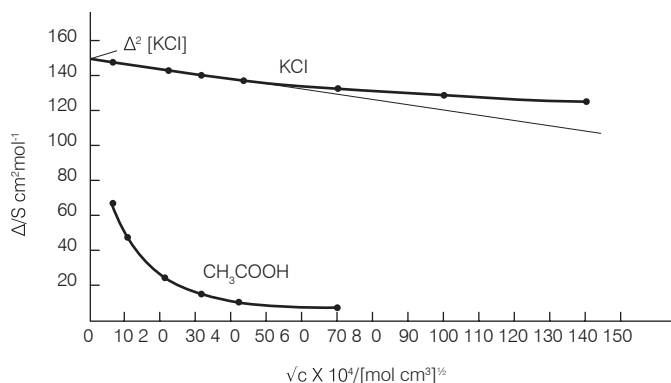


Figura 16.3: Representación gráfica de la conductividad molar en función de \sqrt{c} para un electrolito fuerte y uno débil.

La conductividad molar de soluciones de electrolitos débiles es menor que la correspondiente de electrolitos fuertes (*Figura 16.3*). Esto es así porque la conductividad molar depende de la cantidad de iones presentes. Aún a bajas concentraciones el grado de disociación de un electrolito débil es bajo y su conductividad molar también;

si el grado de dilución aumenta (disminuye la concentración) el grado de disociación también aumenta y en consecuencia la conductividad molar crece fuertemente (ver *Figura 16.3*). El comportamiento de los electrolitos débiles no puede ser descrito por la ley de Kohlrausch.

16.1.5. Movilidades iónicas

Aproximadamente en 1875 Kohlrausch comparó las conductividades molares a dilución infinita de pares de electrolitos con iones comunes y encontró que las diferencias de conductividades entre los pares eran constantes. Esto lo llevó a enunciar la denominada *ley de movilidades iónicas independientes* que establece que cada ion contribuye en una magnitud definida a la conductividad molar independientemente de la naturaleza del otro ion que lo acompaña en la solución. En términos matemáticos esta ley se expresa como sigue:

$$\Lambda^\infty = \Lambda^\infty_+ + \lambda^\infty_- \quad (14)$$

donde λ^∞_+ y λ^∞_- son las conductividades iónicas molares a dilución infinita para cada uno de los iones presentes. La movilidad iónica es una medida de la velocidad con que un ion se mueve a través de la solución. En general, los iones con menor radio se mueven más lentamente que los iones de mayor tamaño. Esto es debido a que los iones más pequeños tienen una densidad de carga mayor y por lo tanto están más solvatados que los de mayor tamaño adquiriendo un radio efectivo mayor. En general los iones con dos o tres cargas muestran movilidades mayores que los iones con una sola carga. A esta generalización existen dos excepciones, los protones y los oxhidrilos que muestran las movilidades más altas.

16.1.6 Cálculo de la conductividad molar a dilución infinita para electrolitos débiles

Para una solución de un electrolito débil (*Figura 16.3*) no es posible realizar la extrapolación gráfica por lo que se debe elaborar otro método para determinar la conductividad a dilución infinita de un electrolito débil. Para esto se usa la ley de migración independiente enunciada por Kohlrausch, *ecuación 14*. Así para calcular la conductividad a dilución infinita del ácido acético (*Figura 16.3*) se parte de las conductividades a dilución infinita de electrolitos que contienen los iones presentes en una solución del mismo $\{\Lambda^\infty(\text{HCl}) = 426 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$; $\Lambda^\infty(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 91 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}\}$ y la de un electrolito fuerte $\{\Lambda^\infty(\text{NaCl}) = 126 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}\}$ que entrega los iones de los primeros que no están presentes en el ácido acético. Esta elección permite, mediante sumas y restas de las contribuciones independientes, generar la del electrolito débil deseado.

Para cada electrolito se puede escribir:

$$\Lambda^\infty(\text{HCl}) = \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty + \lambda_{\text{H}^+}^\infty \quad (15)$$

$$\Lambda^\infty(\text{NaCl}) = \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty + \lambda_{\text{Na}^+}^\infty \quad (16)$$

$$\Lambda^\infty(\text{NaCH}_3\text{COO}) = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{Na}^+}^\infty \quad (17)$$

Combinando las ecuaciones 15-17 se obtiene:

$$\Lambda^\infty(\text{HCH}_3\text{COO}) = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{H}^+}^\infty = (17) + (15) - (16) \quad (18)$$

El resultado es $\Lambda^\infty(\text{HCH}_3\text{COO}) = 391 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

16.1.7. Grado de disociación

La conductividad molar depende de la cantidad de iones presentes y, por lo tanto, del grado de disociación del electrolito. Arrhenius propuso que la conductividad molar para un electrolito está relacionada con el grado de disociación a través de la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} \quad (19)$$

Donde α es el grado de disociación del electrolito. De la ecuación (19) se deduce que cuando $c \rightarrow 0$, $\Lambda \rightarrow \Lambda^\infty$ y $\alpha \rightarrow 1$, es decir, el electrolito está totalmente disociado. Ostwald propuso una relación entre el grado de disociación y la constante de equilibrio para la reacción:



Si el grado de disociación, α , se toma como la fracción de soluto disociado, las relaciones debajo de la ecuación 20 son directas. Reemplazando en la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción se obtiene la ley de dilución de Ostwald:

$$K_c = \frac{[\text{B}^+][\text{A}^-]}{[\text{BA}]} = \frac{(\alpha c_0)^2}{c_0(1-\alpha)} \quad (21)$$

Si se reemplaza el grado de disociación (ecuación 19) por las correspondientes conductividades molares, la ecuación 21 se transforma en:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)} = \frac{c_0 (\Lambda / \Lambda^\infty)^2}{1 - (\Lambda / \Lambda^\infty)} \quad (22)$$

Esta expresión vincula la conductividad molar de una solución electrolítica con su constante de disociación.

16.2. Titulaciones conductimétricas

En el capítulo anterior estudiamos la titulación de soluciones que contienen ácidos o bases y en las que se empleaba un ácido o una base fuerte, según el caso, como agente titulante y un indicador ácido-base que mostraba el punto final de la operación mediante un cambio de color. Es posible determinar el punto final de una titulación midiendo la conductividad de la solución a medida que se agrega el reactivo titulante. En la *Figura 16.4.a* se muestra un esquema del dispositivo experimental que se requiere para esta determinación.

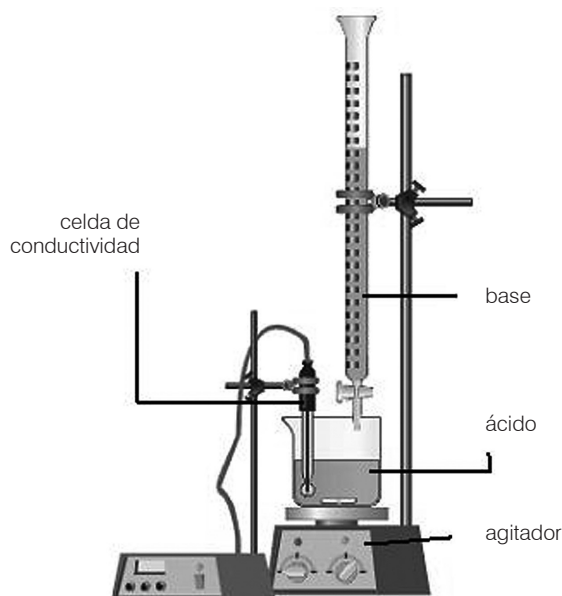


Figura 16.4.a: Esquema de una titulación conductimétrica.

El sistema consiste en una celda de conductividad sumergida en la solución a titular, en el ejemplo de la *Figura 16.4.a* se trata de una solución de un ácido. Desde una bureta se agrega el reactivo titulante, una base fuerte en este caso, mientras se agita con la varilla de vidrio y se mide la conductividad en todo momento. En la *Figura 16.4.b* se muestra el comportamiento esperado para el cambio en la conductividad a medida que se agrega una base para realizar la titulación. Se observa que cuando se llega al punto de equivalencia se produce un cambio abrupto en la conductividad de la solución. La forma de las curvas de la *Figura 16.4.b* depende de las constantes de disociación del ácido y de la base, los que se muestran aquí corresponden a un ácido fuerte y uno débil titulados con una base fuerte.

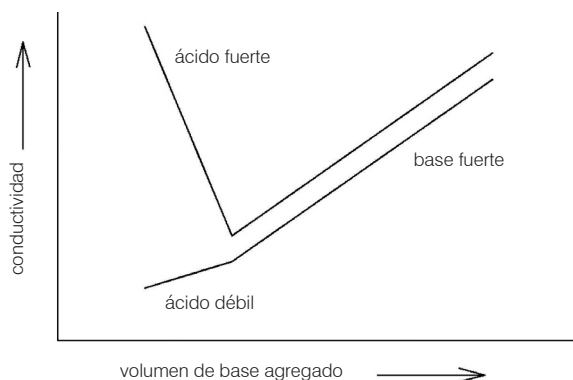


Figura 16.4.b: Variación de la conductividad durante una titulación conductimétrica.

La titulación del ácido fuerte con una base fuerte puede representarse mediante la ecuación química siguiente:



Al comienzo de la titulación la conductividad de la solución es alta debido a que el ácido fuerte está totalmente dissociado y por lo tanto la concentración de protones en el medio es elevada. A medida que se agrega la base la cantidad de protones disminuye y por lo tanto la conductividad disminuye proporcionalmente. En el punto de equivalencia o punto final de la titulación no hay un exceso de protones ni de oxhidrilos y la conductividad alcanza su valor más bajo. Al continuar agregando base se aumenta la concentración de oxhidrilos y la conductividad vuelve a aumentar. Por lo tanto, el punto de quiebre de las curvas corresponde al punto final de la titulación. La titulación de un ácido o base débiles puede interpretarse utilizando los mismos argumentos.

16.3. Oxidación y reducción: redox

16.3.1. Estados de oxidación

Para los especies monoatómicas el estado de oxidación es directamente la carga neta del átomo. Por ejemplo, los estados de oxidación de las especies: S^{2-} , Cl^- , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} son, respectivamente, -2, -1, +2, +2 y +3. El estado de oxidación de cualquier elemento cuando se encuentra libre, esto es, sin estar combinado a otro elemento, es siempre cero.

Para determinar el estado de oxidación de un determinado átomo en una sustancia cualquiera se utilizan las reglas siguientes:

1. El estado de oxidación de todos los elementos en cualquier forma alotrópica es cero.
2. El estado de oxidación del oxígeno es -2 excepto en los peróxidos (peróxido de hidrógeno: H_2O_2) y superóxidos (superóxido de potasio: KO_2).

3. El estado de oxidación del hidrógeno siempre es +1 excepto en los hidruros que forma con los metales (por ej. hidruro de litio: LiH) donde es -1.

4. Todos los otros estados de oxidación se eligen de forma tal que la suma algebraica de los estados de oxidación sea igual a la carga neta de la molécula o ion.

Resulta de utilidad recordar que algunos elementos siempre presentan el mismo estado de oxidación. Por ejemplo, los elementos del Grupo 1 de la Tabla Periódica siempre actúan con el estado de oxidación +1; los del Grupo 2 con +2 y los halógenos (Grupo 17) -1 excepto cuando se combinan entre sí y con el oxígeno.

Por ejemplo, en la molécula de monóxido de nitrógeno, NO, si se le asigna al oxígeno el estado de oxidación -2, se está diciendo que este átomo tiene 2 electrones más que lo que indica su número atómico. En consecuencia el nitrógeno debe tener 2 electrones menos que su número atómico y su estado de oxidación resulta ser +2.

Otro ejemplo es la determinación del estado de oxidación del manganeso, Mn, en el compuesto KMnO_4 . En primer lugar asignamos el estado -2 al O y +1 al K. Ahora formamos la suma algebraica de los estados de oxidación (EO) asignados:

$$\text{EO}(\text{K}) + \text{EO}(\text{Mn}) + 4 \text{EO}(\text{O}) = 0$$

Debe notarse que el estado de oxidación del O, $\text{EO}(\text{O})$, está multiplicado por 4 pues éste es el número de átomos de O que hay en la molécula. Dado que la carga neta del compuesto es cero, la suma algebraica de estados de oxidación de esta especie debe ser igual a cero. Entonces se despeja de la ecuación el estado de oxidación del Mn:

$$\text{EO}(\text{Mn}) = -\text{EO}(\text{K}) - 4 \text{EO}(\text{O}) = -(+1) - 4(-2) = -1 + 8 = +7$$

En otro ejemplo, determinamos el estado de oxidación del S en el ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Comenzamos por asignar el estado -2 al O y +1 al H con lo que la suma algebraica de los estados de oxidación toma la forma:

$$2 \text{EO}(\text{H}) + \text{EO}(\text{S}) + 4 \text{EO}(\text{O}) = 0$$

resultando para el S el estado de oxidación +6 pues:

$$\text{EO}(\text{S}) = -2 \text{EO}(\text{H}) - 4 \text{EO}(\text{O}) = -2(+1) - 4(-2) = -2 + 8 = +6$$

Como último ejemplo de moléculas neutras, determinemos el estado de oxidación del Cr en el dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Se asigna el estado -2 al O y +1 al K y la suma algebraica es:

$$2 \text{EO}(\text{K}) + 2 \text{EO}(\text{Cr}) + 7 \text{EO}(\text{O}) = 0$$

Se despeja la incógnita y se reemplazan los valores asignados:

$$2 \text{EO}(\text{Cr}) = -2 \text{EO}(\text{K}) - 7 \text{EO}(\text{O}) = -2(+1) - 7(-2) = -2 + 14 = +12$$

$$\text{Obteniéndose: } \text{EO}(\text{Cr}) = +12/2 = +6$$

Finalmente determinemos el estado de oxidación del S en el ion hidrosulfato, HSO_3^- . Se asignan los estados -2 y +1 al O y al H respectivamente, con lo que la suma algebraica es:

$$\text{EO}(\text{H}) + \text{EO}(\text{S}) + 3 \text{EO}(\text{O}) = -1$$

Nótese que ahora la suma es igual a -1 pues es la carga neta del ion. Despejando la incógnita se obtiene:

$$\text{EO}(\text{S}) = -1 - \text{EO}(\text{H}) - 3 \text{EO}(\text{O}) = -1 - (+1) - 3(-2) = -1 - 1 + 6 = +4$$

De esta forma se puede determinar el estado de oxidación de cualquier átomo sin importar el compuesto del que esté formando parte.

16.3.2. Reacciones de oxidación-reducción

A continuación analizaremos reacciones químicas en las cuales uno o más elementos cambian su estado de oxidación al pasar de reactivos a productos. A este tipo de reacciones químicas se las denomina reacciones de *oxidación-reducción* o simplemente *reacciones redox*.

Se define como *oxidación* de un elemento cuando pierde electrones, es decir, aumenta su estado de oxidación, y la *reducción* cuando gana electrones y disminuye su estado de oxidación.

En la reacción siguiente, el Fe se oxida para producir iones Fe^{2+} :



Mientras que en el ejemplo que sigue cada H^+ se reduce, por ganancia de un electrón, para transformarse en hidrógeno molecular:



Toda reacción de oxidación debe ir acompañada por una reducción simultánea y viceversa. Por ello una reacción redox comprende dos *hemirreacciones*, una de oxidación y otra de reducción. Estas hemirreacciones pueden describir la oxidación y reduc-

ción de distintos o el mismo elemento. Cuando un mismo elemento cambia su estado de oxidación se trata de una reacción de *dismutación*.

Cuando un trozo de hierro se sumerge en una solución acuosa de sulfato de cobre se observa que rápidamente el hierro se cubre con una capa de cobre metálico. El proceso global puede representarse mediante la siguiente reacción química:



La reacción 26 tiene el Fe (reactivos) en su estado de oxidación 0, y Fe (productos como FeSO_4) en estado de oxidación +2. Análogamente se observa que el cobre del lado de los reactivos está como Cu^{2+} y en los productos en su estado de oxidación 0. En la reacción 26 el cobre se ha reducido y el hierro se ha oxidado. La reacción 26 se puede descomponer en dos hemirreacciones:

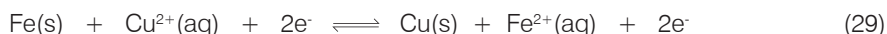


Las reacciones 27 y 28 constituyen un denominado *par redox*. A continuación mostraremos un método para obtener la reacción total conocido como *método del ion-electrón*.

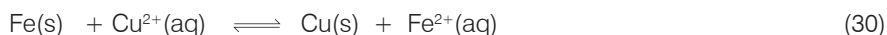
El primer paso en este método consiste en la identificación, en la reacción a balancear, de los elementos que cambian su estado de oxidación de un lado y otro de la ecuación. En el ejemplo de la ecuación 26 estos elementos son el hierro y el cobre. El paso siguiente es escribir las hemirreacciones de reducción y oxidación, cosa que ya hemos hecho al escribir las ecuaciones 27 y 28. A continuación se trabaja con cada una por separado. Lo primero que debe hacerse es sumar electrones del lado de la reacción que corresponda para poner de manifiesto la oxidación o reducción. En la ecuación 27 los electrones se suman del lado de los reactivos pues el cobre, según la reacción, ha ganado estos electrones. En la ecuación 28 hemos sumado 2 electrones en el lado de los productos pues en el proceso el hierro los ha perdido. Una vez que se han agregado los electrones se procede a igualar las cargas, cosa que en este caso no es necesaria pues ya lo están. Si las cargas no son iguales a ambos lados de la hemirreacción se procede a igualarlas sumando protones (H^+) u oxhidrilos (HO^-) según que la reacción ocurra en medio ácido o alcalino respectivamente, a esta etapa se la conoce como balance de cargas. Luego desarrollaremos un ejemplo en el que este paso sea necesario. Una vez que se han completado las cargas, por ejemplo sumando protones de un lado, se agrega del lado opuesto de la reacción la mitad de moléculas de agua y se verifica que todos los elementos estén balanceados. Esta etapa es la denominada balance de materia.

Una vez que ambas hemirreacciones están equilibradas en carga y masa se procede a sumarlas para obtener la reacción total pero teniendo la precaución de que el número de electrones sea el mismo en ambas hemirreacciones. Si esto no ocurre se procede a multiplicar una o ambas reacciones por un factor tal que se cumpla la

condición anterior. Nuevamente, en nuestro ejemplo esto no es necesario por lo que podemos proceder a sumar ambas reacciones obteniéndose:

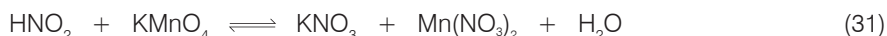


Finalmente se simplifican las especies que aparecen de un lado y del otro tal como si fuera una ecuación algebraica. El resultado final es:



Si se compara esta ecuación con la 26 se observa que es la misma pero donde solamente hay iones, lo único que resta por hacer es tomar los coeficientes estequiométricos para cada especie en la reacción 30 y usarlos en la reacción 26. De esta forma la reacción 26 resulta correctamente balanceada.

A continuación analizaremos dos casos más complicados en los que se deberán realizar todos los pasos. Uno de ellos corresponderá a una reacción en medio ácido y la otra en medio alcalino. Supongamos que se desea balancear la siguiente reacción química:



Según el método del ión electrón se debe, en primer lugar, identificar los elementos que cambian su estado de oxidación. Analizando la reacción encontramos que el N y el Mn son los elementos buscados. En efecto, el Mn pasa de Mn(+7) a Mn(+2) y el N de N(+3) a N(+5). A continuación escribimos las hemirreacciones teniendo la precaución de *escribir las especies tal y como aparecen en la solución*.

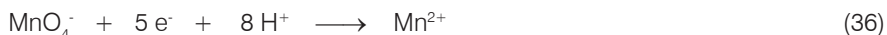


Ahora se deben sumar y restar electrones según corresponda en cada lado de cada ecuación. El resultado es:

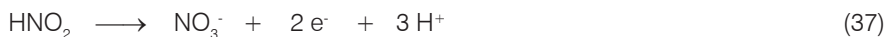


El paso siguiente consiste en balancear las cargas, note que en la ecuación 34 hay 6 cargas negativas del lado de los reactivos y 2 cargas positivas en los productos. Dado

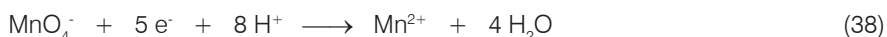
que la reacción ocurre en medio ácido se deben usar H^+ para balancear las cargas. Para ello sumamos $8 H^+$ del lado de los reactivos:



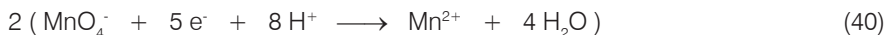
En el caso de la reacción 35 se tienen que sumar protones del lado de los productos para lograr el balance de carga:



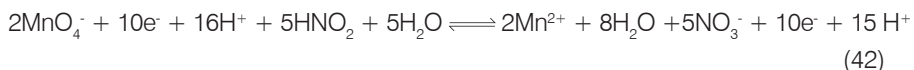
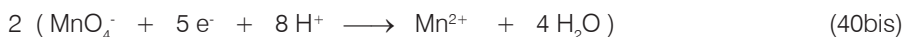
Ahora que las cargas están balanceadas debemos compensar los protones agregados en este paso, para eso se suman la mitad de moléculas de agua que el número de protones agregados del lado contrario de la reacción. En la reacción 36 esto significa sumar 4 moléculas de agua del lado de los productos y en la reacción 37 se debe sumar una molécula de agua del lado de los reactivos. Hecho esto se obtiene:



El paso siguiente consiste en verificar que ambas reacciones estén balanceadas en cuanto a la masa, es decir, debe haber el mismo número de átomos de cada elemento a ambos lados de la reacción. La verificación muestra que efectivamente ambas reacciones están balanceadas en masa. La última etapa consiste en sumar ambas reacciones para obtener la reacción total, sin embargo se observa que en la reacción 38 se ponen en juego 5 electrones mientras que en la 39 solamente son 2 los electrones puestos en juego. Como es necesario, para poder sumar ambas reacciones, que el número de electrones sea el mismo procedemos a multiplicar la reacción 38 por 2 (el número de electrones de la otra reacción) y la reacción 39 es multiplicada por 5 (el número de electrones de la primera reacción). El resultado es el siguiente:



Ahora sí es posible realizar la suma de ambas con lo que se obtiene:



Simplificando las especies que están de un lado y del otro se obtiene la forma final:



Que es la forma iónica balanceada de la ecuación original 31. Resta solamente trasladar los coeficientes estequiométricos de cada especie para tener la ecuación balanceada:



Note que en la ecuación final apareció, del lado de los reactivos, un protón que antes no estaba; esto puede compensarse introduciendo una molécula más de ácido y compensando del otro lado el agregado. Este ejemplo, que está entre los más simples, muestra que no siempre es posible o sencillo llegar a la ecuación balanceada. Sin embargo esto no siempre es necesario pues para cualquier cálculo que se desee realizar la ecuación en su forma iónica es suficiente.

A continuación desarrollamos otro ejemplo, esta vez de una reacción que ocurre en medio alcalino y que, al mismo tiempo es una reacción de dismutación. La reacción a la que nos referimos es la que ocurre cuando el cloro se disuelve en agua en medio alcalino. Cuando un halógeno (cloro, bromo y yodo) se disuelve en medio básico la reacción que ocurre es la siguiente:

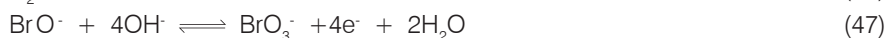
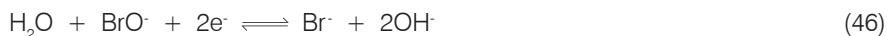


Una vez que se produce esta reacción, si el medio es alcalino para el bromo y el iodo, se produce una nueva reacción de dismutación:

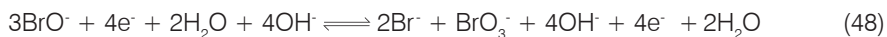
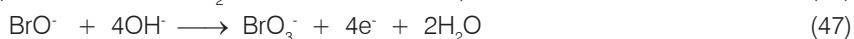
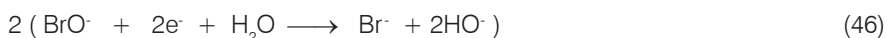


Esta es la reacción que deseamos balancear. Evidentemente, el primer paso que es identificar los elementos que cambian de estado de oxidación es directo. Dicho elemento es el bromo que, en los reactivos se encuentra como Br(+1) mientras que en los productos aparece como Br(-1) y Br(+5).

Los pasos siguientes son, entonces:



Para poder sumar las hemirreacciones y obtener la reacción completa debemos igualar el número de electrones. Observe que multiplicando la ecuación 46 por 2 se logra el objetivo, y sumando se obtiene:



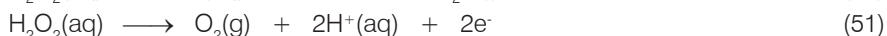
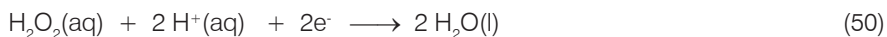
Si se simplifican los términos que corresponden, la reacción final resulta:



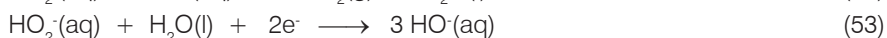
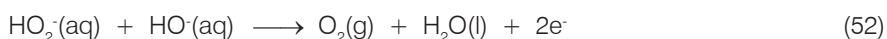
Que es la ecuación original, 45, que queríamos balancear.

En las reacciones redox es normal y útil definir a la sustancia que se oxida como el agente *reductor* y a la sustancia que se reduce como agente *oxidante*. Note que este enunciado es correcto pues la sustancia que se oxida, por ejemplo, provoca la reducción de otra y viceversa.

Finalmente debemos mencionar que algunas sustancias pueden actuar como agentes oxidantes o reductores según el medio en que ocurre la reacción o dependiendo del otro reactivo presente. El ejemplo más común es el del peróxido de hidrógeno, cuyas soluciones se conocen como agua oxigenada. Las hemirreacciones en medio ácido son las siguientes:



y en medio alcalino:



16.4. Celdas galvánicas

Una celda galvánica o electroquímica es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica mediante una reacción redox espontánea. Las *celdas electroquímicas* han evolucionado con el tiempo y hoy día las hay de muy diversas formas, tamaños y componentes químicos. Un conjunto de celdas electroquímicas conectadas en serie o en paralelo constituye una *pila*. El descubrimiento del fenómeno fue realizado por el italiano A. Volta quien producía electricidad con un dispositivo que consistía en el apilamiento de discos de distintos metales (Zn y Cu) separados por discos de material aislante y todo humedecido con una solución que contenía al electrolito. La forma de este dispositivo dio origen al nombre de pila.

En la *Figura 16.5* se muestran dos ejemplos de pilas electroquímicas muy simples denominadas pilas de Daniell quien fue el que primero las estudió.

El objetivo de construir una pila es básicamente el de convertir energía química en energía eléctrica y además que el dispositivo sea portátil, de modo de tener una fuente de energía de fácil aprovechamiento. El secreto para lograr que sea posible el aprovechamiento de la energía química radica en realizar las hemirreacciones de oxidación y reducción en compartimentos separados. Para esto Volta utilizaba discos de tela para separar los discos metálicos en su pila, Daniell recurrió a colocar uno de los electrodos en un recipiente de arcilla porosa que permitía el paso de algunos iones para asegurar la circulación de corriente y al mismo tiempo mantenía ambas reacciones separadas. Una variante de la pila de Daniell muy utilizada, para demostraciones, en los laboratorios consiste en colocar cada electrodo en un vaso de precipitado y unir ambos vasos por un puente salino de cuya función nos ocuparemos enseguida.

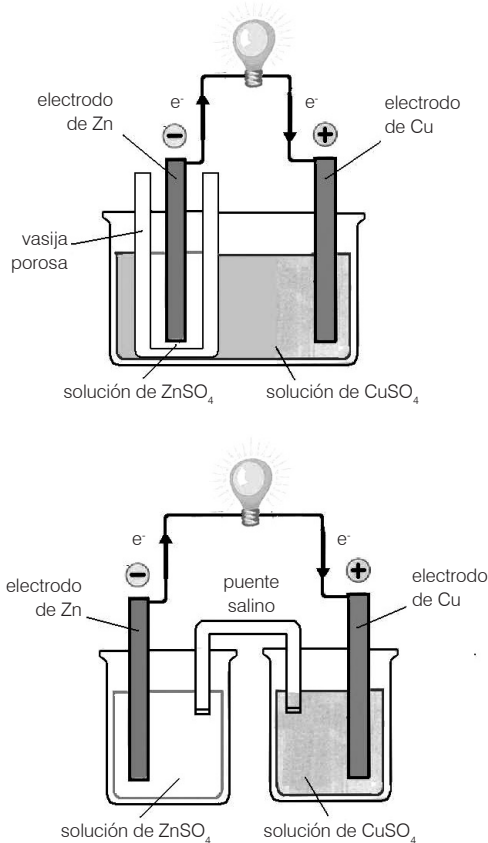


Figura 16.5: Esquemas de la pila de Daniell. (a) la separación de las hemirreacciones se realiza con un recipiente de pared porosa (arcilla). (b) las celdas de las hemirreacciones están en recipientes distintos unidos por un puente salino.

Para explicar el funcionamiento de la pila de Daniell tomaremos el esquema de la *Figura 16.5b* como referencia. Esta pila está constituida por un recipiente que contiene una solución de ZnSO_4 en la que se sumerge el electrodo (barra de Zn). En el otro recipiente hay una solución de CuSO_4 y el electrodo sumergido en ella es de Cu. Las reacciones que ocurren en cada compartimiento son las siguientes:



Cuando en el compartimiento del cinc pasa a la solución un átomo de cinc, bajo la forma de ion, deja en el electrodo sus dos electrones, los que circulan por el conductor que une ambos electrodos de modo que llegan al electrodo de cobre donde son tomados por un ion de cobre que se deposita sobre el electrodo. Debe notarse que este proceso tiene como efecto secundario que la solución que contiene al cinc va adquiriendo un exceso de carga positiva a medida que la disolución progresa, mientras que en el otro compartimiento ocurre lo contrario y la solución adquiere un exceso de carga negativa por desaparición de los iones positivos de la solución. Esta situación haría que en un momento dado los iones no pudieran salir o acercarse a los electrodos pues deberían atravesar un campo eléctrico, formado por los iones ya presentes, muy intenso. Para evitar la acumulación de cargas en los compartimientos es que se los une con un *punte salino*. El puente salino es un tubo de vidrio que contiene gelatina preparada con una solución de iones inertes frente a las reacciones de la pila siendo el más utilizado el KNO_3 . La gelatina tiene la particularidad de permitir que los iones se muevan a través de ella de modo que los iones K^+ y NO_3^- migran por el puente a cada solución de modo de mantener la electroneutralidad de las soluciones. En estas condiciones la pila generará corriente eléctrica mientras no se alcance la situación de equilibrio en cuyo caso la batería se dice que "está agotada".

De acuerdo con la definición de ánodo y cátodo dadas anteriormente en este caso el electrodo de Zn es el ánodo pues en él ocurre la oxidación y el electrodo de Cu es el cátodo pues allí ocurre la reducción.

También se ha ideado una convención para describir las pilas electroquímicas según la cual la pila de Daniell queda representada de la siguiente manera:



Según esta convención se escribe a la izquierda el material del ánodo, Zn en este caso, separado con una barra vertical se escribe el electrolito de esa celda y entre paréntesis su concentración. Con una doble barra vertical se separa el ánodo del cátodo cuya solución se escribe a la derecha incluyendo la concentración, separada con una barra vertical se indica el material del cátodo.

En la *Figura 16.6* se comparan los esquemas de una celda electrolítica (*ver sección 16.9*) con uno de una pila electroquímica para resaltar el sentido de circulación de la corriente eléctrica en cada caso y el signo de los electrodos.

En ambos casos la corriente fluye del ánodo hacia el cátodo sin embargo los signos de los electrodos están invertidos.

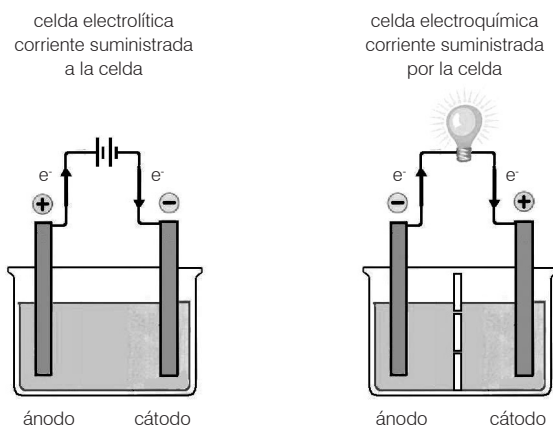


Figura 16.6: Comparación de una celda electrolítica con una pila electroquímica.

16.5. Potencial de electrodo

En esta sección estudiaremos el origen del potencial del electrodo y las variables que lo afectan. El potencial del electrodo se atribuye a las velocidades de dos procesos opuestos: el paso de iones del metal a la solución y la descarga de iones de la solución sobre el metal. Si el primer proceso es el más rápido, sobre el metal quedarán electrones libres y se acumularán iones positivos en la solución al lado del electrodo formándose una doble capa eléctrica. La diferencia de potencial a través de esta doble capa eléctrica representa el potencial del electrodo. Este potencial dificulta a los iones positivos abandonar el metal mientras que contribuye al transporte de iones al metal. Cuando se establece el equilibrio (ecuación 57) ambos procesos ocurren con la misma velocidad y el electrodo muestra su potencial reversible.



La *Figura 16.7* muestra un esquema de los efectos producidos por el depósito (parte a) y de la disolución (parte b) de iones en un electrodo. La reacción directa implica un consumo de e⁻ del metal con un consiguiente aumento de la carga (+) del metal. El resultado neto es que la barra se carga positivamente y la solución adquiere carga negativa.

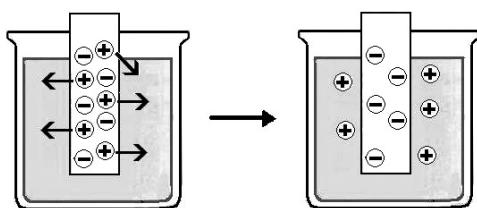
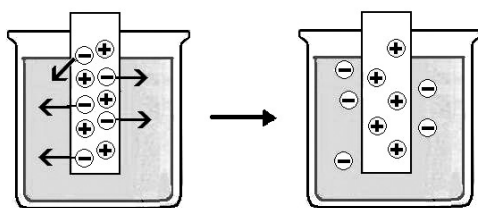


Figura 16.7: Esquema del origen del potencial de electrodo.

El potencial de electrodo depende de varias condiciones: naturaleza del electrodo, concentración de la solución y temperatura. Por esto se definen como condiciones estándar o normales para cualquier electrodo a una temperatura de 298.2 K, presión de 1 atm y la concentración de la solución 1 M.

Por su origen, no es posible medir directamente el potencial de un electrodo aislado, por ello se recurre a un método relativo. Para esto se define el potencial de un electrodo como valor de referencia y luego se forman pilas con otros electrodos cuyo potencial se desea determinar. Midiendo la diferencia de potencial que se establece se define el valor del potencial del electrodo desconocido. De esta forma todos los potenciales quedan referidos al que ha sido tomado como origen o patrón de la escala. Como electrodo de referencia se ha elegido al electrodo de hidrógeno y al que, en ciertas condiciones, se le asigna el valor cero.

El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino sumergido en una solución de HCl de actividad unitaria, y en la cual se hace burbujear gas hidrógeno a una presión de 1 atm. A cualquier temperatura el potencial de este electrodo se toma como cero.

Para determinar el potencial de cualquier otro electrodo se construye, como se dijo, una pila con el electrodo de hidrógeno. Un esquema de esta pila se muestra en la *Figura 16.8*.

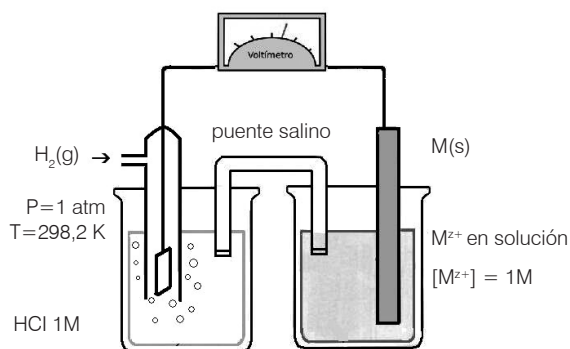


Figura 16.8: Esquema de una pila formada con el electrodo de estándar hidrógeno. El voltímetro es de resistencia infinita para que no circule corriente y el sistema esté en equilibrio.

De esta forma se pueden ordenar los elementos, en base a su potencial de equilibrio frente al del hidrógeno, en la denominada serie electroquímica. Si se trabaja con soluciones de actividad unitaria entonces los valores de los potenciales son los potenciales normales de electrodo. En esta serie, los elementos más reductores se ubican por encima del hidrógeno según su valor de potenciales de electrodo. Por debajo del hidrógeno, también ordenados por valor de potencial creciente se ubican los elementos menos reductores.

Comenzamos el tratamiento cuantitativo de este problema estudiando la relación que existe entre la energía química y la eléctrica. Gibbs y Helmholtz demostraron que la variación de energía libre de una reacción que ocurre en una pila electroquímica está dada por:

$$-\Delta G = n F \Delta E \quad (58)$$

Donde ΔG es la variación de energía libre que acompaña a la reacción global, n es el número de moles de electrones que se ponen en juego en la reacción; F el Faraday que es la carga de un mol de electrones (96500 C) y ΔE la diferencia de potencial de la celda que es el potencial del electrodo si se toma al potencial del electrodo normal de hidrógeno como cero.

En el capítulo dedicado a la termodinámica hemos visto que la variación de energía libre para una reacción se puede escribir como sigue:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q \quad (59)$$

Donde ΔG es el cambio de energía libre, ΔG° es el cambio de energía libre estándar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y Q el cociente de reacción. Reemplazando la ecuación 58 en la expresión 59 se obtiene:

$$-n F \Delta E = -n F \Delta E^{\circ} + R T \ln Q \quad (60)$$

Donde ΔE° es el potencial normal del electrodo, es decir el potencial en condiciones estándar (actividad unitaria y $T = 298.2 \text{ K}$). Despejando el potencial de la pila o *fem* (*fuerza electromotriz*) se obtiene:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q \quad (61)$$

que se conoce como *ecuación de Nernst* y determina el valor de la fem de una celda galvánica. Recordamos algo que ya fue dicho cuando se estudió la constante de equilibrio y es que el uso de concentraciones en lugar de actividades resulta una aproximación válida solamente para soluciones diluidas.

Hasta ahora hemos hablado de la fem de la celda galvánica o de la diferencia de potencial que se genera entre los electrodos pero no hemos explicado cómo se determina. En pila de Daniell las reacciones de ambos electrodos pueden ser escritas en la forma de reducción sin importar si son las que ocurren en la realidad.



Note que hemos incluido los valores de los potenciales normales de cada electrodo que han sido extraídos de la Tabla de Potenciales (*ver Compendio de constantes, unidades y tablas, Capítulo 21*). Para calcular la fem de la pila formada por estos electrodos hay que formar la siguiente resta:

$$\Delta E^{\circ} = \text{fem} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} \quad (64)$$

Se elige a continuación cualquiera de los electrodos como cátodo y obviamente el otro será el ánodo. Se realiza la resta y si la diferencia da un valor positivo la suposición de cuál electrodo es el cátodo y cuál es el ánodo fue correcta. Si el valor resultante es negativo se deben invertir los roles de los electrodos.

En el caso de la pila de Daniell elegimos como cátodo al electrodo de Cu por lo que el de Zn será el ánodo. El valor que se obtiene de $\Delta E^{\circ} = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$. Obviamente, si se conoce de antemano cuál electrodo es el cátodo y cuál el ánodo no es necesario realizar ninguna prueba previa y el valor de la fem se obtiene directamente de la ecuación 64. En las tablas de las series electroquímicas las reacciones están escritas como reducciones y en algunos casos, ordenadas según este potencial o según orden alfabético en otros (*ver Capítulo 21*). Cuando se desea calcular la fem de una pila aplicando la ecuación 64 *no debe modificarse el signo del potencial de la tabla aún cuando la reacción en cuestión ocurra en sentido inverso*. La Unión Internacional de

Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha adoptado como convención el uso exclusivo de los potenciales de reducción para expresar el potencial de un electrodo para terminar con la situación caótica generada por el uso indistinto de los potenciales de oxidación o reducción. Note que uno tiene el signo opuesto al otro para una misma reacción.

Finalmente debemos mencionar que el electrodo de hidrógeno es el electrodo de referencia primario y que existen otros electrodos considerados de referencia secundarios. Un electrodo para que sea útil como referencia secundaria debe cumplir con al menos dos condiciones. En primer lugar debe ser sencillo de construir y fácilmente reproducible en cualquier laboratorio. En segundo lugar debe tener un potencial estable y conocido. El *electrodo de calomel* es tal vez el electrodo de referencia más utilizado. El calomel es el cloruro de mercurio (I), Hg_2Cl_2 . Según la notación que hemos visto anteriormente, este electrodo se representa de la siguiente manera:



donde la solución de cloruros saturada es en general solución de KCl. La hemirreacción que corresponde a este electrodo es la reducción del Hg_2^{2+} a Hg^0 y el potencial de este electrodo es 0.2415 V a 298.2 K si se utiliza solución saturada de KCl. También puede utilizarse solución de KCl 1M en cuyo caso el potencial del electrodo a la misma temperatura es 0.2812 V.

Otra condición que debe cumplir un electrodo de referencia es que la dependencia de su potencial con la temperatura sea muy baja o se conozca con precisión.

16.6. Espontaneidad de reacciones redox

Uno de los aspectos más importantes del estudio de los potenciales de electrodo y las pilas electroquímicas es que los conceptos que acabamos de ver permiten predecir la factibilidad o espontaneidad de una reacción química. La termodinámica indica si una reacción es factible o no. Los valores de los potenciales de electrodo son una medida de la tendencia a que la reacción redox en cuestión ocurra, de hecho, cuanto mayor es el potencial mayor será la tendencia a que ocurra la reacción tal como se deduce de la ecuación 66.

Recordamos que según el criterio termodinámico de espontaneidad de una reacción química, la variación de energía libre debe ser negativa, es decir, todo proceso espontáneo ocurre con disminución de la energía libre.

De las ecuaciones 58 a 61 y sabiendo que cuando el sistema alcanza la situación de equilibrio, el potencial de la pila se hace cero, se obtienen las siguientes relaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (65)$$

$$\Delta E^\circ = (RT/nF) \ln K \quad (66)$$

De las ecuaciones 65 y 66 se obtiene que:

$$\Delta G^{\circ} = -nF \Delta E^{\circ} \quad (67)$$

Esta ecuación vincula la energía química con la energía eléctrica que se puede obtener de una pila electroquímica. Dado que tanto n como F son parámetros positivos es evidente que el signo de la variación de energía libre depende solamente del signo de la fem de la pila. Por lo tanto se deduce que:

$$\Delta E^{\circ} < 0 \longrightarrow \Delta G^{\circ} > 0$$

$$\Delta E^{\circ} > 0 \longrightarrow \Delta G^{\circ} < 0$$

$$\Delta E^{\circ} = 0 \longrightarrow \Delta G^{\circ} = 0$$

Estas condiciones indican que la reacción planteada será espontánea si la fem de la pila resulta positiva. Si la fem es negativa la reacción inversa será la que ocurra en forma espontánea, mientras que si la fem es cero el sistema está en equilibrio y no se podrá generar energía eléctrica.

16.7. Celdas electroquímicas

Existe un tipo particular de celdas electroquímicas denominadas pilas de concentración. En estas celdas ambos electrodos son iguales con la diferencia que la concentración del electrolito es distinta en ambos compartimentos.

En este tipo de celdas se genera una diferencia de potencial entre los electrodos debido a la diferencia de concentración que existe entre las soluciones en contacto con el cátodo y el ánodo. Supongamos que se construyen dos electrodos iguales de cobre y se forma una celda con ellos, por ejemplo: $\text{Cu}^{\circ} \mid \text{Cu}^{2+} (c_1) \parallel \text{Cu}^{2+} (c_2) \mid \text{Cu}^{\circ}$ donde $c_1 > c_2$. La reacción de reducción que tendrá lugar en el cátodo es la siguiente:



Mientras que en el ánodo ocurrirá la oxidación del cobre. La aplicación de la ecuación de Nernst (ecuación 61) a cada electrodo dará como resultado:

$$E_{\text{cátodo}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cátodo}}]} \quad (69)$$

y para el ánodo esta ecuación toma la forma:

$$E_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{ánodo}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cátodo}}]} \quad (70)$$

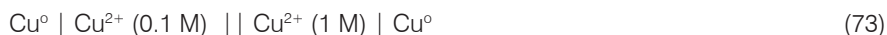
La fem de la pila será, según la ecuación 64:

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}_{\text{ánodo}}]}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cátodo}}]} \quad (71)$$

El factor 0.059 en las ecuaciones 69 - 71, es proviene de dar valores numéricos a RT/F a T = 298.2 K y de convertir el logaritmo natural en decimal; el factor 2 es el número de electrones puestos en juego en cada hemirreacción. Como ambos electrodos son iguales los Eo son iguales y se cancelan en la ecuación 71 la que adopta la forma final:

$$\Delta E = - \log \frac{[\text{Cu}^{2+}_{\text{ánodo}}]}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cátodo}}]} \quad (72)$$

Supongamos, como ejemplo, que la concentración de la solución del ánodo es 0.1 M y la del compartimiento catódico es 1 M, la fem resultante, según la ecuación 72 es 0.03 V y la pila se representa de la siguiente forma:



La ecuación 72 hace evidente el hecho de que cuando las concentraciones en ambos electrodos son iguales el potencial de la pila es cero. Las mismas conclusiones, en cuanto al funcionamiento de este tipo de pilas, pueden extraerse si se considera que la situación de equilibrio se alcanza cuando el potencial químico de las especies presentes en uno y otro recipiente son iguales. El sistema tenderá a igualar las concentraciones para establecer el equilibrio, diluyendo la solución más concentrada y más concentrada la solución originalmente más diluida. En el primer caso produce la reducción de los iones y en el segundo la oxidación del electrodo. Como conclusión se puede decir que la solución más diluida siempre actuará como ánodo y la más concentrada como cátodo.

16.8. Aplicaciones de las celdas galvánicas

Entre las muchas aplicaciones que tiene la electroquímica se pueden mencionar la determinación de constantes de equilibrio de reacciones y la determinación de la concentración de iones en soluciones, en particular la concentración de protones, es decir el pH.

Finalmente, en esta sección se describirán tres tipos de celdas electroquímicas muy utilizadas para generar corriente eléctrica, la batería o acumulador de plomo, las pilas secas comunes y las celdas de combustible. El desarrollo de pilas, acumuladores y celdas de combustible es un campo de investigación muy activo y día a día se logran avances notables.

16.8.1. Determinación de constantes de equilibrio

Mediante una celda galvánica apropiada se pueden determinar magnitudes termodinámicas con gran precisión. Para ello se construye una celda en la cual se establece el equilibrio que se desea estudiar.

Sea la siguiente reacción química:



cuya constante de equilibrio se desea determinar. Esta reacción química ocurre en la pila de Daniell cuya ecuación de Nernst es:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad (75)$$

De las ecuaciones 65 a 67 se puede escribir:

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (76)$$

reemplazando la expresión de la constante de equilibrio en esta ecuación se obtiene:

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0.059}{2} \log K_c \quad (77)$$

Ahora es posible despejar la constante de equilibrio con lo que se obtiene la expresión buscada:

$$K_c = 10^{\frac{2\Delta E^{\circ}}{0.059}} \quad (78)$$

Reemplazando los valores numéricos se obtiene que $K_c = 10^{37.3}$. El valor obtenido para la constante de equilibrio indica que en la reacción 74 el equilibrio está desplazado completamente a la derecha y por lo tanto, en el equilibrio, la concentración de iones Cu es extremadamente baja.

Para cualquier reacción la expresión anterior se generaliza de la siguiente forma:

$$K_c = 10^{\frac{n\Delta E^{\circ}}{0.059}} \quad (79)$$

pues la única diferencia estará en el número de electrones puestos en juego en la reacción.

Existen muchos ejemplos de reacciones químicas que presentan valores de constantes de equilibrio muy grandes o muy pequeños lo que significa que algunas concentraciones son muy pequeñas y por lo tanto difíciles de medir por métodos convencionales. El método propuesto constituye la solución en estos casos.

16.8.2. Determinación del pH de una solución

El potencial de un electrodo depende de las actividades de las especies presentes en la solución con la cual está en contacto (ecuación de Nernst). Esta característica se puede utilizar para determinar la actividad de alguna de estas especies si se construye una celda galvánica con el electrodo en cuestión y uno que actúe de referencia.

En el electrodo de hidrógeno la hemirreacción que ocurre es:



La ecuación de Nernst aplicada a este electrodo toma la forma:

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]} \right) \quad (81)$$

Donde P_{H_2} es la presión parcial del H_2 en el electrodo. $E_{\text{H}}^{\circ} = 0 \text{ V}$ pues es se toma como referencia. Por lo tanto:

$$E_{\text{H}} = -0.059 \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = 0.059 \text{ pH} \quad (82)$$

El potencial del electrodo de hidrógeno resulta directamente proporcional al pH de la solución. Si se construye una celda galvánica con este electrodo y uno de calomel (electrodo de referencia) se podrá medir el potencial de la celda que es proporcional al pH de la solución:

$$E_{\text{pila}} \propto \text{pH} \quad (83)$$

Una celda electroquímica formada por un electrodo sensible a la concentración de protones y un electrodo de referencia constituye un método efectivo para determinar el pH de una solución.

Para las determinaciones de rutina resulta impráctico utilizar como electrodo de medida el electrodo de hidrógeno, por esto se utiliza el *electrodo de vidrio*. Este electrodo consiste de un bulbo de vidrio muy delgado, un alambre de platino como electrodo y una solución 0.1 M de HCl saturada con AgCl como electrolito. Este electrodo resulta sensible a la concentración de protones de una solución en la cual se lo sumerge. Como electrodo de referencia se utiliza el electrodo de calomel y al dispositivo resultante se lo denomina pH metro (que en el lenguaje cotidiano se pronuncia "peachímetro"). En la *Figura 16.9* se muestra un esquema del mismo.

El aparato es calibrado con soluciones buffer de pH conocido. En la práctica este tipo de instrumentos ha evolucionado y hoy cuentan con compensadores electrónicos de temperatura y su escala es electrónicamente linealizada de modo que su respuesta sea lo más precisa posible.

Dispositivos similares pueden utilizarse para determinar la concentración de otros iones. Para ello el electrodo de vidrio es reemplazado por uno que sea sensible al ion que se desea determinar. El dispositivo es exactamente igual al mostrado en la *Figura 16.9* con la diferencia que el electrodo de vidrio es reemplazado por otro y llegado el caso el de referencia también debe ser cambiado.

Una aplicación muy relacionada con esta es la titulación potenciométrica de la que ya nos hemos ocupado al comienzo de este capítulo.

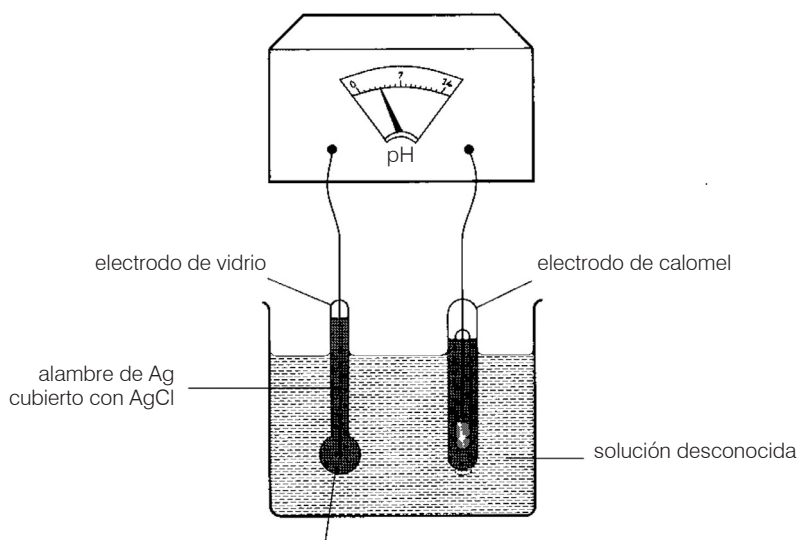


Figura 16.9: Esquema de la pila utilizada para determinar el pH de una solución.

16.8.3. Celdas galvánicas como convertidores de energía

En esta clase de aplicaciones se incluyen a las denominadas pilas secas y los acumuladores de plomo utilizados en los automóviles. Una batería es, por definición, una fuente portátil de energía eléctrica y puede estar constituida por una o varias celdas electroquímicas. Las celdas galvánicas se pueden conectar entre sí de dos formas: en paralelo (se obtiene mayor intensidad de corriente) o en serie (se incrementa el voltaje).

Las celdas que hemos estudiado hasta el momento tienen en común la característica de no regenerar los reactivos por lo que llega un punto en que se agotan y deben ser reemplazadas. A este tipo de celdas se las denomina celdas o *baterías primarias*. Una celda *secundaria* o acumulador es una celda que puede ser recargada mediante la regeneración de los reactivos.

A continuación describiremos tres tipos de celdas y las reacciones que ocurren en cada una de ellas. El primer tipo es la "pila seca" cuyo esquema se muestra en la *Figura 16.10*.

Este tipo de celda es una batería primaria pues una vez que se agotan los reactivos que contiene no puede ser recargada. Este es el tipo más común de pilas y se emplean en dispositivos electrónicos, linternas, etc. Sus principales ventajas son la alta eficiencia, bajo costo y seguridad en el uso. El ánodo es de Zn y constituye el envase de la pila y el cátodo es una barra de grafito rodeada de una capa de óxido de manganeso (IV) y carbón. El electrolito es una pasta formada por ZnCl_2 , NH_4Cl y agua. Las reacciones que ocurren en cada electrodo son las siguientes.

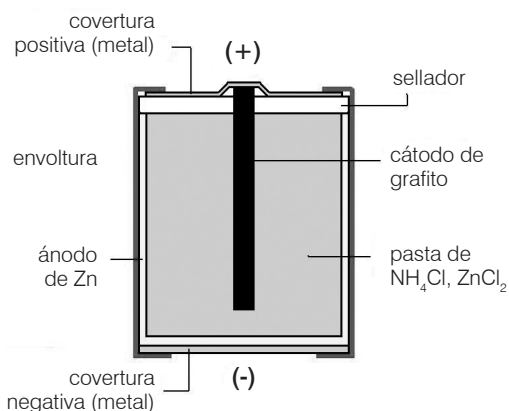
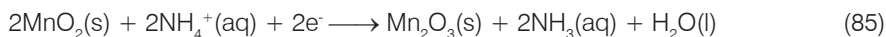


Figura 16.10: Esquema de una pila seca.

En el ánodo:



y en el cátodo:



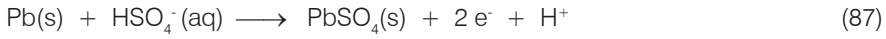
La ecuación total de la pila es:



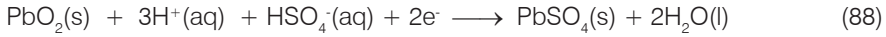
La "pila seca" a circuito abierto tiene una diferencia de potencial de 1.50 V.

El otro tipo de batería más conocido es el denominado *acumulador de plomo*. Esta es una celda secundaria pues las reacciones que ocurren en los electrodos son reversibles y por lo tanto, una vez descargada puede recargarse regenerando los reactivos mediante la corriente eléctrica (electrólisis). En la *Figura 16.11* se muestra un esquema del acumulador de plomo.

Cada celda de esta batería está constituida por ánodos de plomo y una grilla de plomo, que actúa como cátodo, recubierta de óxido de plomo (IV). El electrolito es ácido sulfúrico y las reacciones que ocurren son las siguientes. En el ánodo:



y en el cátodo:



La reacción total es:

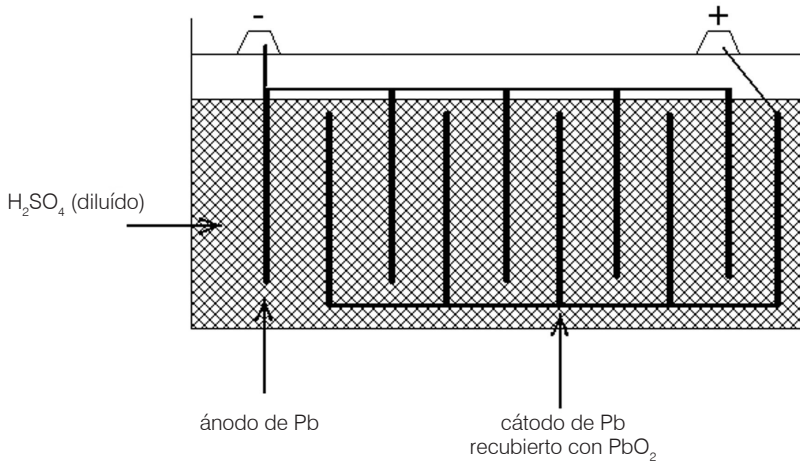
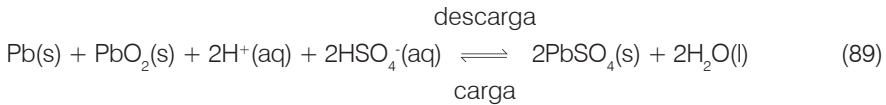


Figura 16.11: Esquema de una batería o acumulador de plomo.

La corriente que puede obtenerse con esta batería aumenta si se construye el cátodo como una serie de placas alternadas con las grillas del ánodo. Una celda de este tipo produce aproximadamente 2 V. Las baterías utilizadas en los automóviles usualmente están constituidas por 6 de estas celdas conectadas en serie de modo que el voltaje total que produce la batería es 12 V.

La batería descargada se regenera haciendo circular corriente desde una fuente externa, es decir produciendo la reacción 89 a la inversa con lo que se regeneran los reactivos.

Existen otras celdas galvánicas comerciales que se diferencian de la "pila seca" por las reacciones químicas que utilizan. En el cuadro siguiente se muestran algunas de ellas.

Celda	reacciones anódica y catódica	V [Volt]
Ni-Cd	$\text{Cd(s)} + 2 \text{OH}^{\cdot}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^{-}$ $2 \text{Ni(OH)}_3(\text{s}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 + 2 \text{OH}^{\cdot}(\text{aq})$	1.2
Mercurio	$\text{Zn(s)} + 2 \text{OH}^{\cdot}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^{-}$ $\text{HgO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg(l)} + 2 \text{OH}^{\cdot}(\text{aq})$	1.3
Plata	$\text{Zn(s)} + 2 \text{OH}^{\cdot}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^{-}$ $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Ag(s)} + 2 \text{OH}^{\cdot}(\text{aq})$	1.6

El último tipo de batería que describiremos se conoce como *celdas de combustible*. Una celda de combustible es una batería primaria en la cual los reactivos son suministrados en forma continua de modo que no se agotan y los productos de la reacción son removidos al mismo tiempo que se forman. Un esquema de una celda de combustible que funciona con hidrógeno y oxígeno se muestra en la *Figura 16.12*.

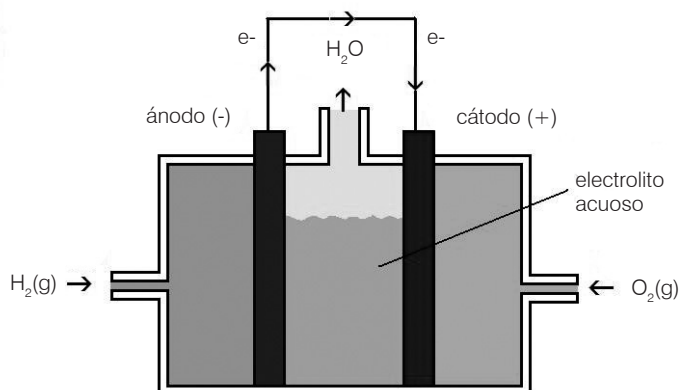
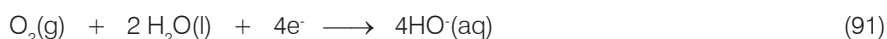


Figura 16.12: Esquema de una celda de combustible de hidrógeno y oxígeno.

Esta celda está constituida por dos electrodos porosos de carbón entre los que se coloca un electrolito que es una solución acuosa alcalina concentrada. Los electrodos de carbón contienen platino que actúa como catalizador. Las hemirreacciones que ocurren en cada electrodo son las siguientes. En el ánodo:



y en el cátodo:



La reacción total que ocurre es la siguiente:



Como puede observarse, este dispositivo convierte energía química en corriente eléctrica y produce agua. Desde el punto de vista ambiental es una fuente de energía óptima pues no produce contaminación y dado que el hidrógeno utilizado como combustible se puede obtener por otras vías (fotoquímica, electroquímica, térmica, etc.) del agua misma y al final del proceso se recupera dicha agua. En la actualidad hay usinas, que convierten energía utilizando ésta u otras reacciones químicas, en uso conectadas a la red pública. Sin embargo, el lugar donde más se las utiliza es en los vehículos espaciales. En ellos, las celdas generan energía eléctrica y al mismo tiempo producen el agua que los astronautas consumen durante su viaje. Las celdas utilizadas en los transbordadores espaciales generan una potencia promedio de 7 kW.

16.9. Electrólisis

Cuando se hace circular una corriente eléctrica por una solución se producen reacciones químicas. Este proceso es llamado *electrólisis*, que significa ruptura (*lisis*) por efecto de la corriente eléctrica. En este caso la corriente eléctrica es transportada por los iones de la solución que transfieren o aceptan electrones en los electrodos y sufren reacciones químicas. Las reacciones químicas que ocurren en los electrodos también se denominan hemirreacciones y, tal como acabamos de ver, necesariamente deben ser de una oxidación y una reducción. Es decir que en un electrodo ocurre una oxidación y dicho electrodo se denomina *ánodo*, mientras que en el otro electrodo se produce una reducción y recibe el nombre de *cátodo*. Dadas las cargas de los distintos iones, se puede afirmar que en el cátodo se descargan los cationes de la solución y en el ánodo lo hacen los aniones.

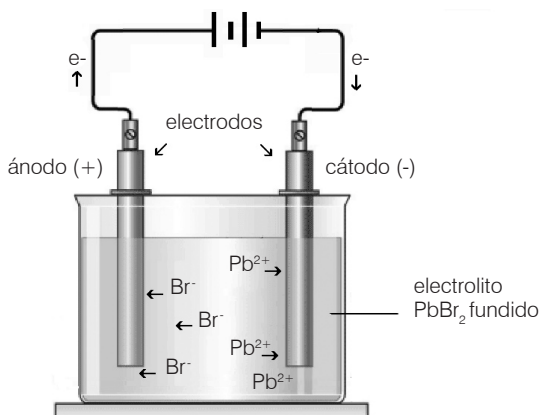


Figura 16.13: Esquema de una celda electrolítica.

En la *Figura 16.13* se muestra un esquema de un dispositivo para producir la electrólisis en una solución que recibe el nombre de *cuba electrolítica*. En este dispositivo se agrega un componente, con respecto a las celdas galvánicas, que es la fuente de energía eléctrica que cierra el circuito. En el ejemplo de la *Figura 16.13* el electrolito es una sal pura en estado fundido (PbBr_2). En la *Figura 16.13* también se indica el sentido de circulación de los electrones.

Las reacciones químicas que ocurren en cada uno de los electrodos son las siguientes:



La reacción total que ocurre en la cuba electrolítica es simplemente la suma de ambas hemirreacciones (ver 16.3.2).

En una solución acuosa en la que hay varios tipos de iones presentes las reacciones que ocurren en cada electrodo dependen la naturaleza de los electrodos. Dependiendo de su composición los *electrodos* pueden resultar *inertes* o *activos*, es decir, no ser alterados por las reacciones que ocurren en su superficie y solamente servir para transporte de la carga. En el caso de que el electrodo se vea afectado por las reacciones que ocurren se dice que éste es un electrodo activo. Como ejemplo de este comportamiento diferente mostramos el caso de la electrólisis de una solución de sulfato de cobre (CuSO_4) utilizando electrodos de cobre y de grafito. En primer lugar escribimos las reacciones que ocurren cuando se utilizan electrodos de cobre. En el ánodo ocurre la oxidación del cobre del electrodo que pasa a la solución como iones Cu^{2+} , y en el cátodo los iones Cu^{2+} de la solución se descargan reduciéndose a Cu^0 . Las reacciones que describen estos procesos son:



En este ejemplo el ánodo se disuelve a medida que se produce la electrólisis y simultáneamente se deposita cobre sobre el cátodo. Esta electrólisis se utiliza en la industria para purificar el cobre, en efecto, si se construyen ánodos con cobre impuro y cátodos con cobre puro, al cabo de la electrólisis todo el cobre del ánodo habrá sido transportado y depositado sobre el cátodo que será de cobre puro. Las impurezas presentes en el cobre original quedan en la solución o precipitan por formación de compuestos insolubles. Este método de purificación es utilizado con varios metales. En la *Figura 16.14* se muestra un esquema de este proceso donde se observa que debajo del ánodo aparece un sedimento que está constituido por las impurezas existentes en el cobre impuro. Dado su aspecto y que se depositan sobre y debajo del ánodo se los llama "barros anódicos". Estos barros anódicos contienen metales de valor por lo que luego son procesados para separar y purificar estos metales.

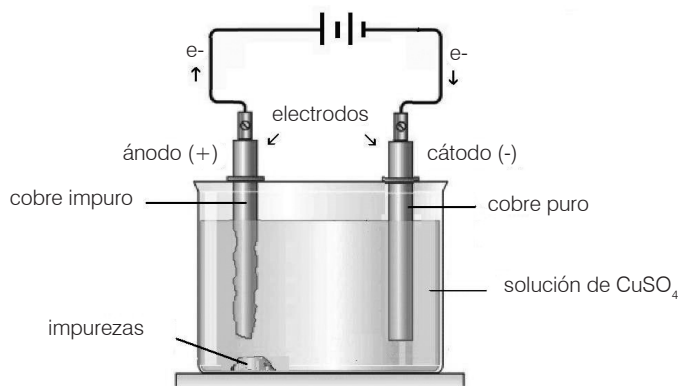


Figura 16.14: Esquema de la purificación del cobre por el método electrolítico.

Si la electrólisis se realiza con electrodos de grafito las reacciones que ocurren son las siguientes:



Note que ahora, por haber cambiado los electrodos, lo que ocurre en el ánodo es la oxidación de los HO^- del agua mientras que en el cátodo continúa produciéndose la reducción del cobre.

Otra de las variables que afectan a las reacciones que ocurren en una cuba electrolítica es el estado de agregación del electrolito. De hecho las reacciones cambian si el electrolito está en estado fundido o en solución. Como ejemplo tomamos el caso de la electrólisis del KI fundido y en solución utilizando en ambos casos electrodos inertes. Cuando se electróliza KI puro fundido, las reacciones que ocurren son las siguientes:



Cuando se repite esta electrólisis pero en una solución acuosa de KI las reacciones son diferentes. Note que la diferencia es que en el cátodo ahora se reducen los protones del agua para producir hidrógeno gaseoso.



Estos comportamientos, que en principio parecen sin explicación, pueden ser predichos con total precisión a partir del conocimiento del denominado potencial del electrodo. Sobre este punto volveremos más adelante cuando estudiemos las celdas electroquímicas.

16.10. Leyes de Faraday de la electrólisis

La relación cuantitativa entre la masa de un producto formado en un electrodo y la cantidad de electricidad que circuló está dada por las leyes de Faraday de la electrólisis.

1ra. Ley: La masa de sustancia producida o depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado por la celda.

2da. Ley: La carga eléctrica requerida para la descarga de un mol de iones monovalentes es 96500 C y es independiente de la naturaleza del ion.

Recuerde que previamente se definió el Faraday (F) como la cantidad de carga contenida en un mol de electrones. Esta cantidad es:

$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ C} \quad (103)$$

Por ejemplo, en la descarga de iones plata de una solución sobre un electrodo se produce la reacción:



Esto significa que para depositar un mol de iones plata (I) se requiere un mol de electrones, es decir una carga igual a un Faraday. Si se desean depositar 2 moles de Ag se deberán utilizar 2 moles de electrones y así sucesivamente.

Según la primera ley, si se conoce el número de Faraday que circuló por la celda se puede determinar la cantidad de sustancia electrolizada. Por ejemplo, si en una celda que contiene iones Pb^{2+} en solución se hacen circular 2 F se producirá 1 mol de Pb^0 que equivale a 207 g de Pb.

En general cuando se describe una electrólisis se indica el tiempo en que se realizó la electrólisis y la intensidad de corriente utilizada. Recuerde que la intensidad de la corriente es igual a la carga por unidad de tiempo, por lo tanto basta con multiplicar la intensidad, expresada en amperes, por el tiempo en segundos y se obtiene la carga en coulombios.

16.11. Algunas aplicaciones de la electrólisis

Entre las aplicaciones más importantes de la electrólisis se pueden mencionar:

- Extracción y purificación de metales.
- Electroplateado.
- Anodizado.
- Manufactura de reactivos.

En el primer grupo de aplicaciones podemos mencionar que los metales de los grupos I y II (Alcalinos y Alcalino Térreos) se obtienen por electrólisis de sus sales fundidas pues no pueden ser aislados de soluciones acuosas. Ya se describió la purificación de metales por electrólisis en el ejemplo del cobre.

El *electroplateado* consiste en pulir una pieza metálica conectada como cátodo al mismo tiempo que la pieza es sumergida en una solución que contiene los iones para platear. Para platear una pieza exitosamente se requiere controlar muy bien la corriente eléctrica, la concentración del electrolito y la temperatura. Un caso muy conocido de electroplateado es el proceso conocido como cromado del hierro. Este proceso, cada vez menos utilizado, requiere varias etapas que incluyen la limpieza de la pieza, sucesivos depósitos de metales que previenen la oxidación y finalmente el cromado.

El cromado del hierro fue un método muy utilizado en la industria automotriz para producir muchas partes de los automóviles que resultaran vistosas y al mismo tiempo estuvieran protegidas de la corrosión. En la actualidad este proceso prácticamente no es utilizado por esta industria pues la mayoría de las partes que antes eran de hierro ahora son de materiales plásticos.

Otra aplicación muy utilizada en la actualidad es conocida como *anodizado*, que es el proceso por el cual se cubren piezas de Al con óxido de Al al cual se le incorporan especies coloreadas que transfieren su color a la capa protectora que se forma sobre la superficie del objeto que ha sido anodizado. El objeto se conecta como ánodo y el electrolito es H_2SO_4 diluido. Este tratamiento que evita la corrosión sirve también para conferir color al objeto, un color que está más firmemente adherido que el de una capa de pintura común. Los ejemplos de objetos anodizados son muchos, especialmente entre los utensilios de cocina, los cerramientos (puertas y ventanas) y en muchos otros artefactos de uso diario.

16.12. Corrosión de metales

16.12.1. Consideraciones generales

La corrosión es el proceso mediante el cual un metal reacciona con elementos no metálicos de su entorno, formando compuestos que, en general, son indeseables. Los metales que se obtienen industrialmente y que se encuentran en la naturaleza en forma de combinaciones, tienden en mayor o menor medida a recuperar su estabilidad, oxidándose a iones metálicos, reaccionando con el medio ambiente a través del proceso de corrosión. Este fenómeno tiene mucha importancia práctica, no solamente por la pérdida de una cantidad considerable de metales, sino también por lo que puede significar un debilitamiento de las estructuras metálicas, una perforación de cañería o depósitos, o la misma presencia de productos de corrosión. Se estima que el 20% de la producción total mundial de acero es utilizada para reemplazar objetos que han sido dañados por efecto de la corrosión.

16.12.2. Naturaleza del proceso

La *corrosión* puede producirse por ataque directo del metal por un agente químico, en este caso se habla de *corrosión química*. Esto constituye la corrosión química que se produce en ausencia de humedad y es poco frecuente. Es el caso de la corrosión provocada por sales fundidas o el ataque de tuberías por gases calientes.

En la gran mayoría de los casos, la corrosión es un fenómeno del mismo tipo de las reacciones electroquímicas que tiene lugar en una pila y se lo denomina *corrosión electroquímica*. A diferencia de la anterior, se produce cuando el metal se encuentra en un ambiente húmedo y generalmente aireado. Se establece una circulación de electrones entre el metal y el medio como consecuencia de la existencia de zonas anódicas y catódicas en el metal. La reacción de corrosión se manifiesta generalmente por la formación de un compuesto de estructura cristalina sobre la superficie metálica y de acuerdo a las características de esta capa sólida, será posible o no, una oxidación posterior del metal.

La acción indirecta de ciertos microorganismos, puede provocar un tipo de corrosión llamada corrosión biológica o *biocorrosión*, que se manifiesta por dos causas. Por un lado, la incorporación al medio ambiente de productos metabólicos agresivos, tales como NH_3 , CO_2 , H_2S y otros ácidos. Los microorganismos presentes en la leche convierten la lactosa de la leche en ácido láctico, el cual, junto con el oxígeno provoca los fenómenos de corrosión de los metales que se usan en las industrias lácticas. La otra causa radica en la producción de sustancias impermeables que se depositan sobre ciertas zonas de las cañerías las que se transforman así en regiones catódicas, favoreciendo la corrosión.

La corrosión puede progresar de muy variadas formas y según estas formas se puede hacer una clasificación del proceso. En la *Figura 16.15* se muestran los esquemas de los distintos tipos de corrosión clasificados según la forma.

La clasificación del proceso de corrosión según el medio en que ocurre resulta útil cuando se estudian los procesos de ataque, sin embargo, si el interés está centrado en el estudio de los daños producidos por la corrosión, es más útil clasificar el fenómeno según la forma en que progresa.

La *corrosión uniforme* es la forma menos perjudicial de corrosión pues el ataque se extiende sobre toda la superficie y en forma uniforme. El grado de penetración es, en promedio, igual en todos los puntos de la superficie expuesta.

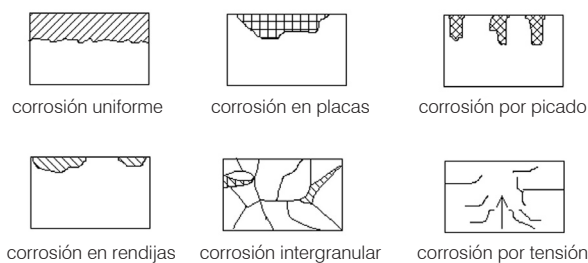


Figura 16.15: Esquema de los tipos de corrosión clasificados según la forma.

La denominada *corrosión en placas* es un caso intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión localizada. En estos casos, la corrosión se extiende más en algunas regiones de la superficie expuesta, sin embargo, puede considerárselo como un caso de corrosión generalizada.

La corrosión denominada por *picado*, al igual que en la intergranular y la fisurante son las formas más peligrosas y dañinas de la corrosión. En la corrosión por picado, el ataque comienza en un punto de la superficie y se extiende al interior del material en la forma de canales o poros que, en el caso de una cañería, llegan al interior ocasionando perforaciones. La *corrosión en rendijas* es una variante de la corrosión por picado y se presenta en intersticios donde los reactivos del medio corrosivo llegan por difusión.

La *corrosión intergranular* se presenta en una franja muy estrecha en la zona donde se juntan los granos que componen al material. La *corrosión por tensión o fisurante* se presenta cuando el material está sometido a tensiones en un ambiente corrosivo. En este caso, la corrosión progresa entre los granos del material y dentro de ellos. El proceso continúa hasta que se relajan las tensiones o el material se fractura.

16.12.3. Corrosión de metales

La corrosión electroquímica se desarrolla en presencia de humedad y generalmente de oxígeno. Si se tiene un metal, M, en presencia de un solvente ionizante tal como el agua, los átomos superficiales se desprenden de la estructura sólida y pasan a la solución formando iones positivos, mientras que la superficie del metal adquiere con respecto a la solución la correspondiente carga negativa. Si la superficie metálica fuera perfectamente homogénea y estuviera totalmente en contacto con el solvente, la reacción se detendría debido al equilibrio de cargas eléctricas opuestas.

Sin embargo, las superficies no son homogéneas por lo que el contacto con el solvente no es uniforme y éste suele contener sustancias disueltas. En estas condiciones habrá algunas áreas del metal más fuertemente cargadas que otras, originándose zonas catódicas y anódicas. En la *Figura 16.16* se muestra un esquema del mecanismo de la corrosión.

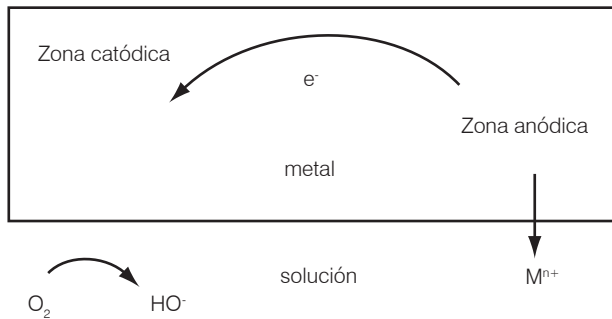
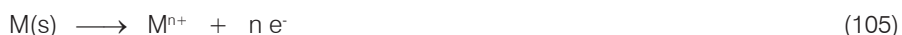


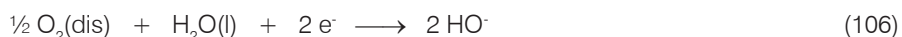
Figura 16.16: Esquema de la corrosión de un trozo de metal.

La zona catódica que tiene un exceso de electrones con respecto a la zona denominada anódica, funciona como el cátodo cediendo electrones a alguna especie química de la solución, tales como el agua misma, los protones de las sustancias ácidas presentes, el oxígeno u otra sustancia disuelta. Este consumo de electrones provoca una corriente electrónica dentro del metal desde la zona anódica, en la cual se está disolviendo el metal. Los iones metálicos pasan a la solución y los electrones desprendidos se dirigen por el metal hacia la zona catódica. Esta región intermedia entre la zona anódica y la catódica, actúa como el conductor metálico entre ánodo y cátodo de una celda electrolítica.

En resumen, ocurren dos reacciones simultáneas, por un lado la oxidación del metal en la zona anódica, produciéndose inicialmente iones metálicos:



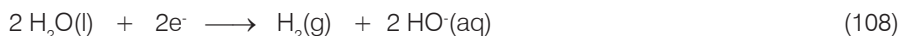
y por el otro, la reducción en la zona catódica, que puede ser una de dos reacciones dependiendo de las condiciones del medio. Una posibilidad es la reducción del oxígeno disuelto en el agua:



cuyo potencial para una concentración de oxígeno 1M resulta:

$$E = 0.439 - 0.06 \log [OH^{-}] = 1.279 - 0.06 \text{ pH} \quad (107)$$

O la reducción del agua, con producción de hidrógeno molecular, según:



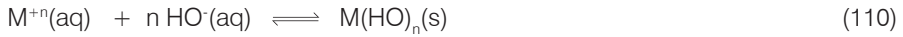
cuyo potencial para $\text{pH} = 1$ resulta:

$$E = -0.828 - 0.06 \log [OH^{-}] \quad \text{o} \quad E = -0.012 - 0.06 \text{ pH} \quad (109)$$

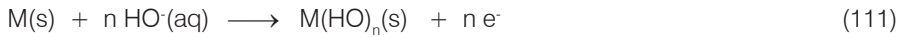
La corrosión está gobernada por los potenciales de las especies presentes en la solución electrolítica. De acuerdo con esto, la hemirreacción catódica que se produce es la reducción del oxígeno disuelto, que es la que presenta mayor potencial.

La reducción del agua con producción de hidrógeno molecular puede ocurrir cuando el potencial total de la celda, $E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$, supera el *sobrepotencial* de hidrógeno gaseoso sobre ese metal. Esto sucede para metales con un potencial de reducción bajo, tal como el magnesio, de modo que se puede corroer por reacción con el agua incluso en ausencia de oxígeno.

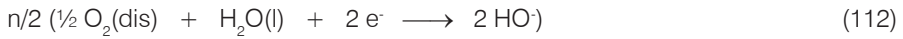
Las semirreacciones catódicas determinan la aparición de un exceso de oxhidrilos en el medio, lo que conduce a la formación de un hidróxido del metal y cuando la concentración de iones metálicos permita superar el producto de solubilidad:



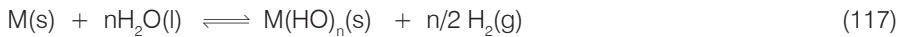
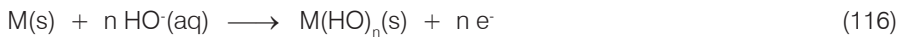
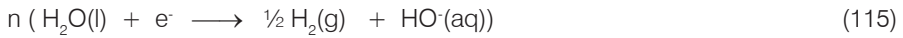
De acuerdo con esto la hemirreacción de oxidación resulta:



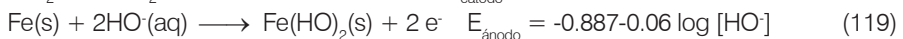
La reacción total será:



y en el caso de metales de Ered muy bajo, también se produce:

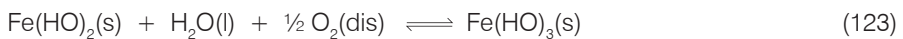
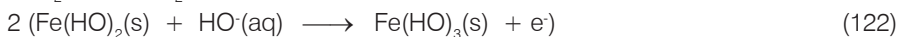
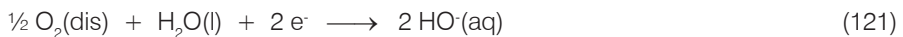


Para el caso del hierro resulta:



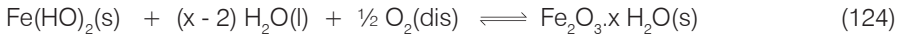
Si la $[O_2(dis)] = 1 M$

El hidróxido ferroso sigue oxidándose con más oxígeno, originándose hidróxido férrico:



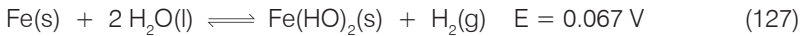
el $E = 0.999 V$ si la $[O_2(dis)] = 1 M$

Esta reacción debe escribirse como sigue:



Esta ecuación muestra la formación de óxido férrico hidratado (herrumbre) cuya composición aproximada es $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

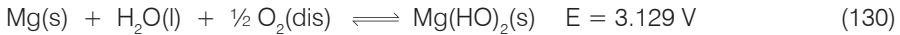
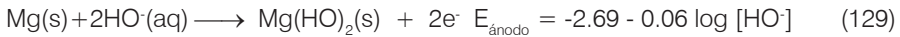
Considerando la posibilidad de desprendimiento de hidrógeno resulta:



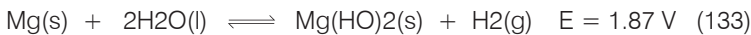
para $p_{\text{H}_2}(\text{g}) = 1 \text{ atm}$.

El potencial de la celda no es suficiente para compensar la sobretensión del $\text{H}_2(\text{g})$ sobre el metal Fe (0.17 V) y por lo tanto esta reacción no se produce.

Para el Magnesio son posibles ambas reacciones:



para $[\text{O}_2(\text{dis})] = 1 \text{ M}$



para $p_{\text{H}_2}(\text{g}) = 1 \text{ atm}$.

16.12.4. Condiciones que influyen en el proceso de la corrosión

Características asociadas con el metal y condiciones ambientales influyen fundamentalmente en la velocidad y extensión de la corrosión. Asociados con el metal se pueden mencionar:

Potencial de reducción del metal: Los valores del potencial de electrodo de los metales permiten realizar una estimación de su actividad anódica. Es una observación

común que el cinc o el hierro se corroen más rápidamente que el cobre, el cual posee mayor valor de potencial de electrodo.

Presencia de otro metal o material catódico: Si el metal está conectado a otro que posee un potencial de reducción mayor (por ejemplo Fe conectado a Cu) se corroerá más rápidamente puesto que los electrones acumulados a causa de la separación de iones metálicos, fluyen hacia el metal con mayor potencial de electrodo. Se elimina el exceso de carga negativa del metal hierro y esto permite que abandonen la masa metálica más iones Fe^{2+} . La reacción catódica se producirá sobre la superficie del cobre.

Sobretensión: El sobrepotencial más importante es el correspondiente a la liberación de hidrógeno en forma de molécula y depende del material sobre el que ocurre. En metales como el Pb, Sn y Zn la sobretensión es muy elevada, menor para el Fe y el Ni, y despreciable para el Pt.

Pureza del metal: Si un metal contiene impurezas de otros metales (con mayor E°) o bien carbono (se forman carburos de hierro), éstas actúan como áreas catódicas, produciéndose corrosión en la zona inmediata a la impureza, tal como ocurre para el Zn impurificado con Cu.

Tensiones en el metal: Aún en caso de metales puros, las áreas sometidas a esfuerzo tienden a ser anódicas. Se produce un ataque localizado que origina agrietamientos. Los átomos superficiales de un metal están menos retenidos en la red cristalina que los átomos interiores y por lo tanto son ellos los que reaccionan inicialmente. La aplicación de tensiones sobre el metal origina deformaciones en la red cristalina quedando los átomos superficiales de la zona tensionada aún menos retenidos que los de las zonas no tensionadas y por consiguiente, reaccionarán preferentemente. La corrosión comienza en las áreas sometidas a tensión.

Áreas relativas de ánodo y cátodo: Cuanto mayor sea el área catódica y menor la anódica, la corrosión se produce más rápidamente, pues más cargas negativas fluyen hacia ésta y se produce una mayor liberación de cationes. Para el caso del hierro estañado, cuando una pequeña área de hierro queda expuesta al aire por una ralladura en el recubrimiento de estaño, tiene lugar una rápida corrosión. El Fe, el más activo de los dos metales, actúa como ánodo y se corroerá más rápidamente que si no estuviera recubierto. Una gran superficie de estaño, actuando como cátodo acelera el proceso. Ocurriría lo mismo con un remache de hierro en una gran superficie de cobre.

Característica de los óxidos metálicos formados: Prácticamente todos los metales al ser expuestos al aire, se cubren de una película de óxido cuyas características dependen del tipo de metal. Teniendo en cuenta la estructura, la película puede ser *compacta y adherente* o *porosa y poco adherente*.

En el primer caso la película resulta protectora, pues impide el contacto directo del metal con el medio ambiente. Las especies químicas que lo han corroído inicialmente, no pueden difundir hacia el metal y tampoco los iones metálicos pueden pasar a la solución. Este tipo de capas protectoras se presenta en metales como el Al, Ni y Cr.

En el segundo caso, la porosidad permite el fácil acceso de las especies que corroen el metal y la difusión de los iones metálicos hacia la solución. La película proporciona escasa o ninguna protección frente al avance de la corrosión, tal como ocurre para los metales alcalinos y alcalinos térreos y para el hierro. Cuando una película es poco adherente, parte del metal queda al descubierto, la capa de óxido actúa como cátodo e incrementa la oxidación del metal en la zona no recubierta.

Pilling y Bedworth propusieron en 1923 una ecuación que permite diferenciar los metales que forman una capa de óxido protectora de los que no lo hacen. Si el volumen del óxido formado es menor que el del metal que lo origina, se tendrá un óxido poroso, mientras que si ocurre lo contrario, la capa de óxido será uniforme y no porosa. La ecuación matemática que se muestra a continuación se conoce como *relación de Pilling y Bedworth (RPB)*:

$$RPB = \frac{M_{\text{óxido}} \delta_{\text{metal}}}{M_{\text{metal}} \delta_{\text{óxido}}} \quad (134)$$

donde $M_{\text{óxido}}$ y M_{metal} son las masas molares y atómicas del óxido y del metal respectivamente. $\delta_{\text{óxido}}$ y δ_{metal} son las respectivas densidades. Si $RPB < 1$ el óxido es poroso, si $RPB \cong 1$ el mismo es continuo y forma una capa protectora y si $RPB > 1$ se genera un esfuerzo de compresión y la capa de óxido tenderá a romperse. En la *Tabla 16.1* se muestran los valores de RPB para algunos metales.

Metal	RPB	Metal	RPB
Al	1.28	Fe	2.06
Ba	0.78	Li	0.60
Cd	1.32	Mg	0.84
Cs	0.42	Ni	1.68
Zn	1.59	Pb	1.31
Cu	1.70	Na	0.32
Cr	3.92	W	1.36

Tabla 16.1: Relación de Pilling-Bedworth para algunos metales.

Teniendo en cuenta la conductividad las películas pueden ser *conductoras* o *no conductoras*. Metales como el Al, W y Ta forman películas no conductoras. En las películas no conductoras porosas, la conducción se produce a través de los poros llenos de electrolito.

Las películas formadas sobre el hierro, están compuestas de varios óxidos Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO . Estos óxidos contienen usualmente un exceso de iones metálicos que los hace conductores, disminuyendo su valor protector (película porosa y conductora). Para que exista protección debe existir un recubrimiento compacto de la superficie del metal con una capa no porosa y no conductora de óxidos o sales.

Solubilidad del producto de corrosión: Muchos óxidos son insolubles en agua. En otros casos, puede formarse un producto insoluble diferente por reacción con el medio, tal como ocurre en la formación de PbSO_4 sobre el Pb en contacto con el H_2SO_4 , película que lo protege de la corrosión ulterior. Si el producto de corrosión es soluble se produce desintegración del metal.

Entre los factores debidos al ambiente que influyen en el proceso de corrosión se pueden mencionar:

Presencia de humedad: La corrosión puede deberse a la reacción entre el metal y el agua, pero en la gran mayoría de los casos, el agua actúa como disolvente del oxígeno y de otros gases y sales. El efecto de la humedad sobre la corrosión atmosférica del hierro se observa en la *Figura 16.17* para diferentes porcentajes de humedad. A temperaturas ordinarias solo se produce si hay agua al estado líquido, la que puede formarse sobre la superficie del metal, cuando la humedad se encuentra por encima del 60%.

Efecto del pH: La concentración de protones es un factor muy importante en la corrosión. Cuando comienza el proceso de corrosión la concentración de iones metálicos aumenta constantemente con el correspondiente aumento de potencial, según la reacción:

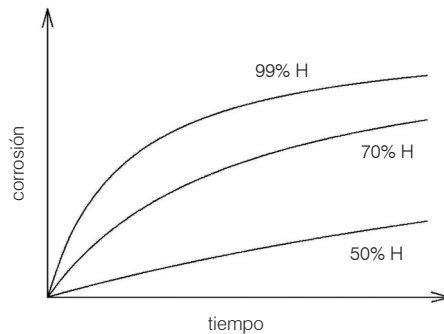


Figura 16.17: Efecto de la humedad ambiente en la corrosión.

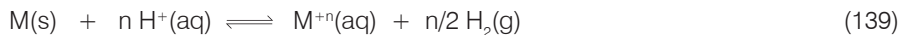
cuyo potencial de electrodo está dado, según la ecuación de Nernst, por:

$$E_{\text{red}} = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log [\text{M}^{+n}] \quad (136)$$

hasta que se alcanza el límite de solubilidad de algún compuesto del metal (M(OH)_n). Luego, este compuesto se separa como sólido y cualquier disolución posterior del metal producirá mayor precipitación sin afectar el potencial, siempre que el sólido no interfiera con la superficie catódica.

Si el pH es lo suficientemente bajo, no se forma el hidróxido insoluble sobre el metal, y por consiguiente la corrosión aumenta.

En ausencia de oxígeno resultan las siguientes reacciones:



Los respectivos potenciales de electrodo son para la reacción 137:

$$E_{\text{red}} = \frac{0.06}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^n} \quad (140)$$

y para la reacción 138:

$$E_{\text{red}} = E_{\text{M}}^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log [\text{M}^{+n}] \quad (141)$$

el potencial total del par formado resulta:

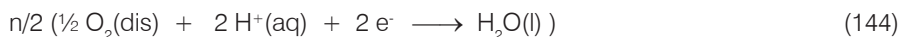
$$E_{\text{T}} = E_{\text{M}}^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{M}^{+n}]}{[\text{H}^+]^n} \quad (142)$$

expresión que se puede escribir de la siguiente forma:

$$E_{\text{T}} = E_{\text{M}}^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log [\text{M}^{+n}] - 0.06 \text{pH} \quad (143)$$

para $p_{\text{H}_2}(\text{g}) = 1 \text{ atm}$.

En presencia de oxígeno las reacciones que ocurren son las siguientes:



para $[\text{O}_2(\text{dis})] = 1 \text{ M}$

Los potenciales para cada reacción son los siguientes:

$$\text{Reacción 144:} \quad E_{\text{cátodo}} = 1.24\text{V} - \frac{0.06}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^n} \quad (147)$$

$$\text{Reacción 145:} \quad E_{\text{ánodo}} = E_{\text{M}}^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log [\text{M}^{+n}] \quad (148)$$

y el potencial total resulta:

$$E = E_M^\circ + 1.24V - \frac{0.06}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[H^+]^n} \quad (149)$$

Esta expresión se puede escribir como:

$$E = E_M^\circ + 1.24V - \frac{0.06}{n} \log [M^{n+}] - 0.06 \text{ pH} \quad (150)$$

El potencial resulta mayor en presencia de oxígeno disuelto y en ambos crece a medida que el pH disminuye. La velocidad de corrosión se incrementa a medida que el pH desciende. Cuando se forma el hidróxido insoluble, el potencial se hace independiente del pH, y la velocidad de corrosión se mantiene constante mientras los otros factores se mantengan constantes. A pH muy elevados la velocidad de corrosión puede aumentar o disminuir de acuerdo al metal de que se trate. En el caso del hierro disminuye porque el hidróxido se forma muy rápidamente frenándose la corrosión. El cinc en soluciones muy alcalinas se disuelve por complejación. El estaño, el aluminio y el plomo se corroen también en condiciones alcalinas.

Concentración de oxígeno: Al aumentar la cantidad de oxígeno, con mayor facilidad se produce la reacción catódica y por consiguiente aumenta la corrosión. Resulta interesante analizar la corrosión del hierro cuando sobre su superficie se encuentra una pequeña gota de agua, originándose un círculo de herrumbre en el área cubierta por el agua.

El centro del área cubierta, con menor concentración de oxígeno, es una zona anódica, mientras que el metal es catódico en el borde de la gota donde el oxígeno es abundante. Los iones de Fe^{2+} procedentes de la región anódica se encuentran con los OH^- originados en la región catódica y precipita $Fe(OH)_2$ que luego se convierte en herrumbre con el O_2 que se disuelve. Este proceso se esquematiza en la *Figura 16.18*.

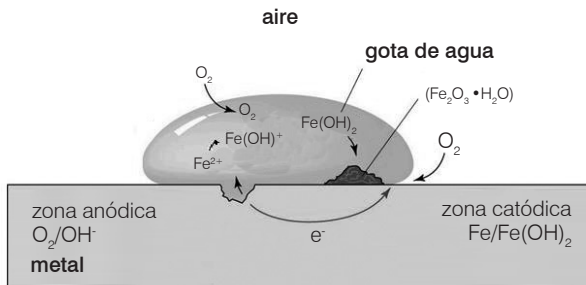


Figura 16.18: Esquema de la formación del herrumbre sobre una pieza de hierro.

Naturaleza de aniones y cationes en el medio: Los cloruros disueltos en el medio (de metales alcalinos y alcalinos térreos) son particularmente perjudicables para el caso del hierro. Forman compuestos solubles con los cationes metálicos, retardando la formación de la película de hidróxido y además incrementan la conductividad de la solución favoreciendo el proceso de corrosión. Por otra parte, los iones ferrosos en solución se hidrolizan formándose $\text{Fe}(\text{OH})^+$ y protones. Estos H^+ neutralizan los OH^- provenientes de las áreas catódicas (bordes de la gota en la *Figura 16.18*) impidiendo la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ en el lugar inmediato a la zona de hidrólisis y además ataca al propio metal, originándose picaduras. En regiones próximas a los iones $\text{Fe}(\text{OH})^+$ se forman $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, con más OH^- originados en la región catódica.

Temperatura del medio: En general, la corrosión aumenta al elevarse la temperatura debido a la modificación que se produce en los potenciales de las reacciones.

16.12.5. Control de la corrosión de metales y métodos de protección

El problema de la corrosión puede evitarse o sus efectos morigerados si se adoptan algunos de los siguientes procedimientos. En primer término, aunque menos práctico en la mayoría de los casos, figura el empleo de materiales resistentes a la corrosión. Esta solución es poco práctica en las situaciones más comunes debido al elevado costo de estos materiales.

Una precaución necesaria consiste en evitar el contacto de metales con diferencias apreciables en sus potenciales de electrodo pues al ponerlos en contacto se forma un par que conduce a la corrosión más rápida del que posee menor E° .

El método más simple para evitar la corrosión consiste en utilizar tratamientos protectores superficiales. Entre estos los más comunes son los recubrimientos metálicos, tratamientos químicos o electroquímicos, pinturas y recubrimientos no metálicos.

El último mecanismo para proteger un material de la corrosión es tal vez el más difícil de realizar pues consiste en modificar las condiciones ambientales a las que está expuesto dicho material. Entre estos parámetros ambientales se pueden mencionar como los más importantes a la humedad ambiente y el pH.

Los métodos más comunes para evitar la corrosión son los siguientes: uso de ánodos de sacrificio; protección catódica; pintura y engrasado, recubrimientos metálicos (galvanizado, estañado, cromado, etc.) y el uso de cubrimientos inorgánicos (nitrurado, fosfatizado, cromatizado, anodizado y vidriado).

Uso de ánodos de sacrificio: Se fabrican con metales con bajo potencial de reducción tales como el Mg o el Ca, y se aplican en forma de barras al objeto que debe protegerse, (embarcaciones, tanques, calderas). El Mg o el Ca actúan como ánodos y el metal como cátodo, de modo que no se corroe. En los buques y otras embarcaciones con casco de hierro, los ánodos de sacrificio se sueldan a los costados del casco en forma de planchas. En el caso de tuberías subterráneas, como gasoductos

y poliductos, los ánodos de sacrificio se entierran a los costados de la tubería y se unen mediante conductores de cobre al tubo que se desea proteger.

Protección catódica: Consiste en cargar el metal con voltaje negativo respecto al medio, de modo tal que actúe como cátodo, para lo cual se aplica una tensión positiva a un ánodo, por ejemplo de grafito, conectado a la estructura protegida. Se utiliza para estructuras subterráneas, torres de transmisión, pilares marinos.

Pintura y engrasado: Se aísla el metal del medio ambiente como una película de material inerte. El recubrimiento debe ser completo, pues de lo contrario, al excluir parcialmente el oxígeno, la corrosión se acelera. Este tipo de recubrimientos, tal como indica la experiencia diaria, requiere su renovación frecuente y mantenimiento permanente.

Entre los recubrimientos metálicos el *galvanizado* consiste en el recubrimiento del metal con Zn, lo cual se efectúa sumergiendo las piezas a proteger en Zn fundido. El Zn reacciona con el aire, formando una película adherente que evita la corrosión ulterior. Si el revestimiento de Zn sobre el Fe, se perfora, quedando ambos metales expuestos a la oxidación, el Zn será el que se corroa, pues tiene menor potencial que el Fe, y los compuestos originados en la oxidación obturan la abertura, si esta es pequeña.

El *estañado* se realiza igual que el galvanizado, pero debido al costo del Sn, las capas de cobertura se hacen de menor espesor. El potencial del estaño es mayor que el del hierro, por lo cual si se perfora el revestimiento de estaño, la corrosión del hierro es muy rápida. Este tipo de recubrimiento es útil para envases de productos alimenticios (conservas en general) en los cuales pueden desarrollarse ácidos ($E^{\circ}\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0.14 \text{ V}$). En medio alcalino, el metal no resulta inerte. Este tipo de protección es cada vez menos utilizada, en particular en el caso de envases para alimentos donde una combinación de cartón, plástico y aluminio (tetrapack) están reemplazando a los envases metálicos.

Cromado: este método ya ha sido descrito antes por lo que solamente diremos que el cromo se deposita electrolíticamente sobre el metal con una cubierta previa de cobre o níquel. Las cubiertas son quebradizas y cualquier ralladura conduce a la corrosión intensa. Por otra parte, resulta difícil depositar una película de espesor parejo en objetos de formas complicadas.

Entre las cubiertas inorgánicas el *nitrurado* se logra en piezas de acero cuando éstas se calientan a 500°C en atmósfera de amoníaco. En estas condiciones se forma una capa de nitruro de hierro sobre la superficie que ofrece una buena resistencia a la corrosión atmosférica. El *fosfatizado* se logra sumergiendo el metal en ácido fosfórico caliente al 2% o en una mezcla de fosfatos de Mn y Fe, formándose una capa cristalina de fosfatos, sumamente adherente y firme que constituye una buena base para pinturas. Un poco menos efectivo que el fosfatizado resulta el *cromatizado*. En este sentido los mejores resultados se logran haciendo pinturas que contengan el cromato, en general cromato de cinc.

Del *anodizado* también nos hemos referido antes. Simplemente diremos que consiste en formar una capa del óxido deliberadamente sobre el metal, haciendo actuar a éste como ánodo en una celda electrolítica con H_2SO_4 al 15%. Se obtiene un depósito poroso que luego se endurece e hidrata mediante ebullición en agua.

Finalmente, el último método de protección contra la corrosión es el denominado *vidriado* mediante el cual se cubre el metal con una capa de vidrio de borosilicato con varios aditivos fundidos y se deja enfriar. El metal debe resistir altas temperaturas (900°C) para poder vidriarlo. La película formada resulta resistente a los ácidos, a excepción de HF. Las piezas recubiertas no resisten calentamientos o enfriamientos rápidos y pueden deteriorarse por causas mecánicas. Este tipo de recubrimientos es muy utilizado en la industria química para la construcción de reactores en los que el medio resulta muy agresivo. El costo de estos reactores vidriados se compensa con el precio, en general elevado, de los compuestos que en ellos se obtienen.

Problemas y preguntas

16.1. Problemas resueltos

P-1. En una electrólisis de cloruro de cinc fundido se pasó una corriente de 0.01 A durante una hora. Determine la masa de cinc que se depositó en el cátodo.

La reacción que representa la deposición del cinc en el cátodo es la siguiente:



La estequiometría de la reacción indica que se requieren 2F (Faraday) para depositar 1 mol de cinc. Por lo tanto es necesario determinar la cantidad de carga que se hizo circular en la cuba para calcular la cantidad de cinc depositado.

Sabiendo que $1 \text{ A} = 1 \text{ C} / \text{s}$ es posible determinar la carga utilizada:

$$\text{Si } 1 \text{ A} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1 \text{ C/s}$$

$$0.01 \text{ A} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \times = 0.01 \text{ A} \times 1 \text{ C/s} / 1 \text{ A} = 0.01 \text{ C/s}$$

$$\text{Si en } 1 \text{ s} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 0.01 \text{ C}$$

$$\text{en } 3600 \text{ s} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \times = 3600 \text{ s} \times 0.01 \text{ C} / 1 \text{ s} = 36 \text{ C}$$

$$\text{Como } 96500 \text{ C} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1 \text{ F}$$

$$36 \text{ C} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \times = 36 \text{ C} \times 1 \text{ F} / 96500 \text{ C} = 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ F}$$

La masa atómica del cinc es 65.37 g/mol. Por lo tanto se puede escribir que:

$$2 \text{ F} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 65.37 \text{ g de Zn}$$

$$3.7 \cdot 10^{-4} \text{ F} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \times = 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ F} \times 65.37 \text{ g Zn} / 2 \text{ F} \\ = \mathbf{0.012 \text{ g de Zn.}}$$

P-2. Dos celdas electrolíticas se conectaron en serie (el cátodo de una celda se une al ánodo de la otra, para que la corriente que pasa por la primera sea la misma que circula por la segunda celda). Una celda contenía una solución de nitrato de plata y la otra una solución de sulfato de cobre. Se pasó corriente eléctrica por las celdas hasta que se depositaron 1.273 g de Ag. Calcule la cantidad de cobre depositado simultáneamente en la otra celda.



La reacción que representa la precipitación del cloruro de plata es la siguiente:



La reacción 7 puede obtenerse combinando las reacciones 5 y 6. En efecto, si se resta de la reacción 6 la 5 resulta la reacción 7. Esta operación puede llevarse a cabo experimentalmente si se construye una pila cuyos electrodos sean, uno de AgCl/Ag y el otro de Ag⁺/Ag. Para esta pila, la fem estará dada por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \lg \{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]\} \quad (8)$$

Si la reacción llega al equilibrio, entonces $E = 0$ y $\lg \{ [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \} = \lg K_{ps}$; por lo tanto se puede escribir, despejando K_{ps} de la ecuación resultante:

$$K_{ps} = 10^{\frac{nE^\circ}{0.059}} \quad (9)$$

El valor de E° se obtiene de los valores dados para las reacciones 5 y 6 y tomando $n = 1$ resulta:

$$K_{ps} = 10^{\frac{-0.577}{0.059}} = 1.710 \cdot 10^{-10} \quad (10)$$

P-5. Se construye una siguiente pila electroquímica donde la reacción global es:



Las concentraciones de las especies relevantes son: $[\text{Cl}^-] = 0.086 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.22 \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 0.038 \text{ M}$. Empleando la ecuación de Nernst determine la fem de esta pila en las condiciones de concentración dadas. $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.223 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$.

Según la reacción dada, la plata se oxida y el hierro se reduce por lo tanto, el electrodo que corresponde al Fe es el cátodo y el de Ag, el ánodo. La ecuación de Nernst para esta pila es:

$$E = E^\circ - 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]} \quad (12)$$

El valor de $E^\circ = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) = 0.771 \text{ V} - 0.223 \text{ V} = 0.548 \text{ V}$. Reemplazando los valores numéricos en la ecuación 12 **resulta $E = 0.53 \text{ V}$** .

16.2. Problemas propuestos

P-6. Cuando se electroliza una solución acuosa de nitrato de plata, en condiciones adecuadas, la reacción anódica es:



y la catódica:



Cuando se efectuó la electrólisis se depositaron 23.8 mg de Ag. ¿Qué volumen de oxígeno, en CNPT, se desprendieron en el ánodo?

Respuesta: 1.24 ml

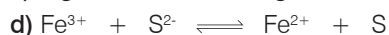
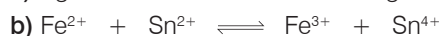
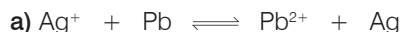
P-7. Calcule el tiempo requerido para depositar 24 g de níquel de una solución de sulfato de níquel (NiSO_4) con una corriente de 4 A.

Respuesta: 5h 28m 52s

P-8. Determine el estado de oxidación de los elementos que aparecen subrayados en los siguientes compuestos: $\text{Na}_2\underline{\text{C}}\text{O}_3$; $\text{K}\underline{\text{C}}\text{I}\text{O}_4$; $\text{Mg}\underline{\text{S}}\text{O}_4$; $\text{H}\underline{\text{S}}\text{O}_3$; $\text{Pb}(\underline{\text{N}}\text{O}_3)_2$; $\text{H}\underline{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$

Respuesta: C = +4; Cl = +7; S = +6; S = +4; N = +5; V = +5

P-9. Utilizando los datos de la Tabla de potenciales prediga si las siguientes reacciones (no balanceadas) ocurren o no.



Respuesta: a) $E^\circ = 0.96$ V, espontánea; b) no hay reacción (ambos reactivos se oxidan); c) no hay reacción (ambos reactivos se oxidan); d) $E^\circ = 1.278$ V, espontánea.

P-10. Calcule el valor de E para el electrodo:



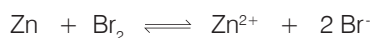
si la $[\text{Pb}^{2+}] = 0.015$ M.

Respuesta: -0.07 V

P-11. El potencial estándar para la oxidación del ion Cl^- con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vale: -0.028 V . Calcule qué concentración de H^+ se requiere para que el potencial de la pila sea 0. Suponga que las concentraciones de las otras especies presentes son 1M de modo que no intervengan en el resultado.

Respuesta: $[\text{H}^+] = 1.6 \text{ M}$

P-12. Determine la constante de equilibrio para la siguiente reacción química:



Sabiendo que los potenciales normales de electrodo son: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}) = 1.087 \text{ V}$.

Respuesta: $K = 5.1062$

P-13. Calcule el potencial del electrodo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cuando la $[\text{Fe}^{3+}]$ es 5 veces la concentración de $[\text{Fe}^{2+}]$.

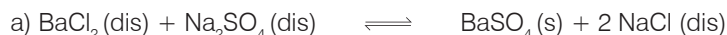
Respuesta: 0.812 V

P-14. Hallar el número de oxidación del yodo en:

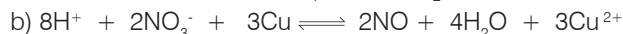
a) I_2 ; b) I_3^- ; c) KI ; d) $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$; e) IO^- . ¿Puede actuar el I^- como agente oxidante?

Respuesta: a) 0; b) $-1/3$; c) -1 ; d) $+5$; e) $+1$. El número de oxidación del yodo en el I^- es -1 , es el menor n° de oxidación; no puede reducirse más y por lo tanto no puede ser agente oxidante.

P-15. A partir de la siguiente información, diga si se trata de un proceso de oxidación reducción. En tal caso, diga en qué medio (ácido o básico) se efectúa, escriba las correspondientes semirreacciones, balancéelas y continúe el proceso hasta obtener de nuevo la ecuación "molecular" balanceada.

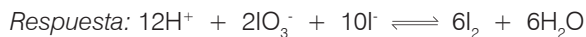


P-16. Por el método del ion electrón, obtenga la ecuación iónica total (medio ácido):

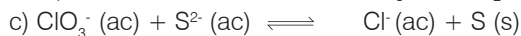
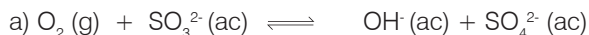


P-17. El yodato de potasio en medio ácido reacciona con el yoduro de potasio para obtener diyodo.

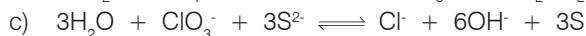
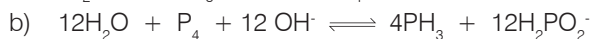
Ajuste la reacción por el método del ión-electrón.



P-18. Por el método del ion electrón, obtenga la ecuación iónica total (medio básico):



Respuesta:



P-19. Una muestra de 0.2250 g fue tratada para tener el hierro presente en ella como Fe^{2+} y éste se tituló en medio ácido con KMnO_4 0.0020 M gastándose 23.0 mL del mismo. Calcular el porcentaje de hierro en la muestra.

Respuesta: 5.71 %

P-20. En la Pila de Daniell se pueden considerar dos semirreacciones, una Cu^{2+}/Cu y otra de Zn^{2+}/Zn , cuyos potenciales estándar de reducción son, respectivamente, + 0.34 y - 0.76 voltios. Escriba las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo, la reacción iónica global y calcule el potencial de la pila en condiciones estándar



Los protagonistas

Arnold O. Beckman (1900 - 2004)



A.O. Beckman (a la derecha) trabajando con su estudiante J. McCullough en un banco óptico.

A pesar de que el control de la acidez del medio es muy importante en muchos procesos industriales, los químicos continuaron, hasta bien entrado el siglo XX, utilizando ensayos de colores para determinar la acidez del medio en lugar de emplear la escala de pH. El primer aparato electrónico para medirlo fue desarrollado en 1934 por Beckman mientras era instructor en el California Institute of Technology (Caltech). Un ex-compañero de universidad que, en esos momentos, trabajaba para la Asociación de Agricultores frutícolas de California tenía como tarea determinar la acidez del jugo de limón para lo cual le pidió a Beckman si era posible desarrollar un aparato que fuera confiable para realizar la tarea. La primera idea para tal instrumento incluía la recientemente inventada lámpara de vacío; sin embargo, fue aconsejado que no podía pensar en venderlo por

\$195 a los científicos que estaban pensando cómo mantener sus laboratorios en funcionamiento durante los duros años de la Depresión. Sin escuchar tales consejos, Beckman continuó y su empresa resultó un éxito. Entre otros instrumentos fabricados por su empresa, Beckman incluyó un espectrómetro UV y un espectrómetro IR y visible. Hoy en día Beckman Instruments construye y vende instrumentos para ciencia básica, investigación en nuevos productos, diagnóstico clínico y para educación en todos los niveles.

En 1940 renunció a su puesto en el Caltech pero continuó ligado al instituto como miembro del Comité de Dirección desde 1952, siendo su presidente entre 1964 y 1974. A través de la fundación Arnold y Mabel Beckman, se ha contribuido al progreso de la educación y la investigación en los Estados Unidos.

Capítulo 17

Catálisis

En el *Capítulo 15* se mencionó que la presencia de un catalizador afecta la velocidad con la que ocurre una reacción química. En este capítulo estudiaremos algunos aspectos de la catálisis homogénea y heterogénea que constituyen una rama de la Química que presenta interés tanto por sus aplicaciones industriales como desde el punto de vista básico.

Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin sufrir él mismo un cambio químico permanente durante la reacción. Los catalizadores están presentes en muchos sistemas. La mayoría de las reacciones que ocurren en el cuerpo humano, por ejemplo, son catalíticas. La industria química moderna depende en su mayor parte en el uso de catalizadores para la producción de muchas sustancias.

Es costumbre clasificar a los catalizadores según el medio en que actúan, es decir, si el sistema es homogéneo o heterogéneo y dadas sus características, se agrega un tercer tipo de catalizadores que abarcan a los biológicos o enzimas.

La catálisis homogénea ocurre cuando el catalizador y el sistema de reacción se encuentran en la misma fase. La catálisis heterogénea tiene lugar cuando el catalizador y el sistema de reacción están en fases diferentes.

Si se intenta descomponer el clorato de potasio con el objetivo de producir oxígeno según la reacción:



En ausencia de un catalizador y aún a altas temperaturas el clorato de potasio no se descompone según esta reacción. Si al sólido se agrega una pequeña cantidad de óxido de manganeso (IV) la reacción ocurre más rápidamente. Terminada la reacción, el óxido

de manganeso (IV) puede recuperarse de la mezcla sin que haya sufrido algún cambio. En este caso el óxido actúa como un catalizador de la reacción.

Otro ejemplo lo encontramos en el azúcar. Sabemos por la experiencia diaria que si se disuelve azúcar en agua, es posible recuperar todo el azúcar aún después de varios días. En estas condiciones el azúcar no sufre ningún proceso de oxidación. Sin embargo, si se ingiere azúcar rápidamente es descompuesta en dióxido de carbono y agua según la reacción:



La explicación de la diferencia observada se encuentra en el hecho de que en el organismo el proceso de oxidación del azúcar está acelerado por catalizadores bioquímicos denominados *enzimas*. Las enzimas son moléculas de proteínas que catalizan reacciones con un muy elevado de especificidad.

Una gran parte de la investigación que se realiza en la industria química está orientada al desarrollo de nuevos catalizadores para reacciones de gran importancia comercial. Mediante el uso de catalizadores se busca acelerar reacciones, inhibir la formación de productos secundarios no deseados y ahorrar energía. En muchos casos los procesos utilizados no pueden evitar la formación de productos secundarios y es por este motivo que se continúan buscando nuevos catalizadores que los inhiban.

17.1. Características de los catalizadores

La presencia de un catalizador no altera la estequiometría de la reacción química y su acción se limita a acelerar la llegada al equilibrio de la reacción. El catalizador no altera el valor de la constante de equilibrio de una reacción química y, en consecuencia, tampoco puede alterar el rendimiento de la reacción sobre la cual actúa.

Otra característica de los catalizadores es que en la mayoría de los casos son específicos, es decir, un catalizador acelera una reacción o tipo de reacción y no tiene ningún efecto sobre otras. Esta característica es muy importante en el caso de las enzimas. El catalizador interviene en alguna etapa de la reacción química y se regenera de tal manera que no afecta la reacción global.

Un caso particular de catálisis está representado en el proceso denominado de *autocatálisis*. En este caso alguno de los productos de la reacción actúa como catalizador, de modo que la reacción comienza lentamente pero a medida que se forman los productos su velocidad aumenta. Un ejemplo típico de autocatálisis se encuentra en la reacción de oxidación del ácido oxálico por permanganato de potasio a temperatura ambiente. La reacción, en su forma iónica, es la siguiente:



Donde el catalizador es el ion Mn^{2+} . Cuando la reacción se realiza a temperatura ambiente, inicialmente es muy lenta, sin embargo, a medida que los iones Mn^{2+} son producidos, la velocidad aumenta notablemente.

El catalizador acelera la reacción química pues disminuye la energía de activación de la misma. Este efecto se muestra en la *Figura 17.1* en un diagrama de energía potencial que ya hemos utilizado en el *Capítulo 15*.

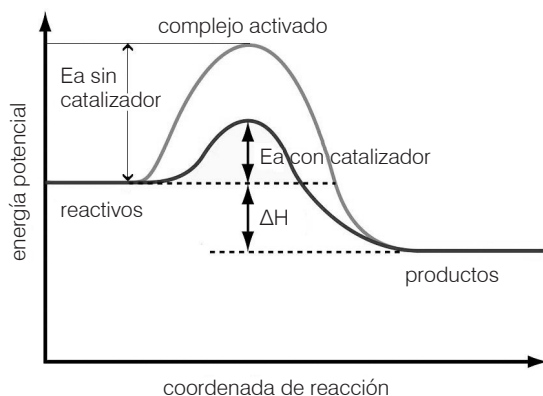


Figura 17.1: Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica con y sin catalizador.

17.2. Teoría del compuesto intermedio de la catálisis

En 1889 Arrhenius sugirió que un catalizador actúa formando un compuesto intermedio en la reacción. El catalizador, C, reacciona con alguno de los reactivos denominado sustrato, S, y forman un compuesto intermedio, CS. Este compuesto intermedio luego se descompone formando el producto P y regenerando el catalizador C. En términos de mecanismo de reacción el proceso se puede representar de la siguiente manera:



En este mecanismo, el catalizador es consumido en la primera etapa y regenerado en la segunda. Esta teoría también se puede aplicar al caso de más de un reactivo. Por ejemplo:



17.3. Tipos de catalizadores

En todos los ejemplos que hemos visto hasta aquí, los catalizadores siempre aumentan la velocidad de reacción. Sin embargo hay sustancias, de características similares, que disminuyen la velocidad de una reacción y reciben el nombre de *inhibidores*. Los inhibidores disminuyen la velocidad de la reacción pues interfieren en el mecanismo de la reacción combinándose con algunas de las especies involucradas en la reacción total o en alguna etapa intermedia. Un ejemplo de inhibidor lo constituye la glicerina en la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno.

17.4. Catálisis homogénea

Este tipo de catálisis puede, en general, explicarse mediante la teoría del compuesto intermedio que acabamos de discutir. El compuesto intermedio puede ser un radical o ion, dependiendo del medio de reacción. Para explicar mejor este punto analizaremos dos casos de catálisis homogénea, uno para una reacción en fase gaseosa y el otro caso para una reacción en solución acuosa.

Un ejemplo de catálisis homogénea en fase gaseosa es la reacción de descomposición del óxido nitroso (N_2O). Este gas, a temperatura ambiente es relativamente inerte y se descompone a temperaturas mayores que 1000 K según la reacción:



Esta reacción puede ser catalizada por pequeñas cantidades de cloro y en particular en presencia de luz. Se supone que el cloro es descompuesto por acción de la luz formando radicales que catalizan la reacción. Los radicales de cloro reaccionan con el N_2O formando un radical intermedio ClO^* y el mecanismo propuesto para la reacción es el siguiente:



El cloro es regenerado (ecuación 11) como corresponde al catalizador.

Como ejemplo de catálisis homogénea en solución acuosa sea la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por iones yoduro (como KI) presentes en la solución. El intermediario de reacción, en este caso es el ion IO^- . El mecanismo propuesto para esta reacción es el siguiente:



Nuevamente se encuentra que el catalizador es regenerado en una etapa posterior (ecuación 13) y queda libre para actuar de nuevo.

En química orgánica hay un número muy grande de reacciones que constituyen ejemplos de reacciones catalizadas en sistemas homogéneos. En general este tipo de catálisis recibe el nombre de catálisis ácido-base. Durante la catálisis ácida un protón es transferido a uno de los reactivos que forma un intermedio catiónico. En la catálisis básica, un protón es transferido a la base y el reactivo adquiere carga negativa constituyendo un intermediario aniónico.

Otros ejemplos de catalizadores homogéneos lo constituyen los iones de los metales de transición, en particular los del denominado bloque d.

17.5. Catálisis heterogénea

Muchos ejemplos de catálisis heterogénea pueden ser explicados mediante la teoría del compuesto intermedio. Todos los procesos heterogéneos ocurren en la interfaz que separa al sistema de reacción del catalizador. Los casos más comunes de catálisis heterogénea se presentan en sistemas de reacción gaseosos y donde el catalizador está en fase sólida. En estos casos el proceso puede explicarse mediante la teoría denominada *teoría de adsorción* de la catálisis heterogénea.

Según esta teoría el proceso de catálisis ocurre en varias etapas que pueden resumirse de la siguiente manera:

1. Difusión de los reactivos hasta la interfase.
2. Adsorción física de los reactivos en los sitios más activos del catalizador. En general, los reactivos cambian su estado por formación de enlaces con los átomos de la superficie, es decir, se adsorben químicamente en dichos sitios.
3. Reacción química. Las moléculas adsorbidas en sitios próximos reaccionan para formar los productos.
4. Desorción de los productos por ruptura de los enlaces que los unen al catalizador.
5. Difusión de los productos hacia el seno de la fase gaseosa.

Para ilustrar estas cinco etapas del proceso tomamos como ejemplo la siguiente reacción química que ocurre catalizada por Ni, en polvo, a 400 K y en la cual el etileno es hidrogenado:



El catalizador en esta reacción está en forma de polvo finamente dividido de modo que la superficie específica es relativamente grande aumentando la eficiencia del mismo.

Note que en el esquema que se presenta en la *Figura 17.2a-e* el hidrógeno se adsorbe en la superficie del catalizador, Ni, como átomos y no como moléculas. Este tipo

de adsorción con disociación es una característica de la adsorción del hidrógeno sobre muchos metales de transición.

En la primera etapa del proceso, los reactivos llegan a la región de la interfaz con el sólido por difusión. Dado que la reacción se realiza a altas temperaturas la difusión de los reactivos hacia el catalizador no limita la velocidad de la reacción pues es un proceso rápido.

En las representaciones pictóricas que se muestran en las *Figuras 17.2* las moléculas han sido representadas en una orientación determinada sobre la superficie lo que no es totalmente correcto si se tiene en cuenta que las moléculas llegan a la superficie según una distribución de velocidades y orientaciones.

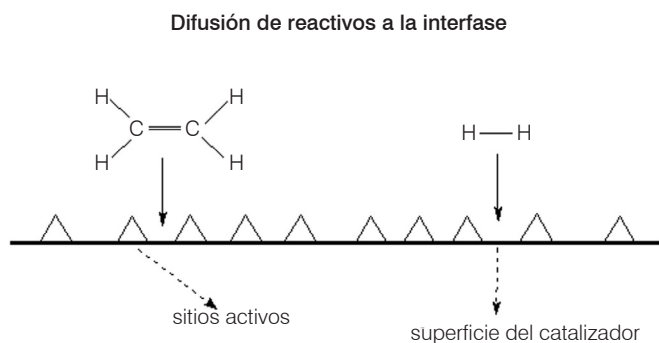


Figura 17.2.a: Primera etapa en el mecanismo de catálisis heterogénea

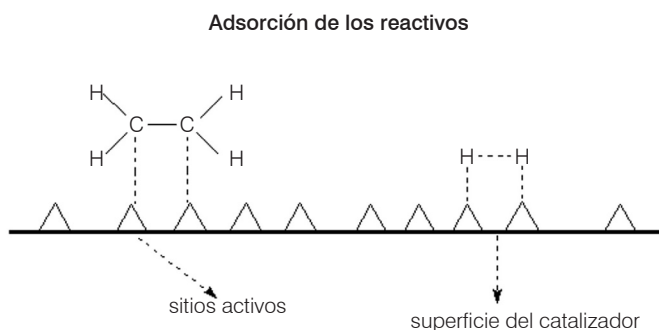


Figura 17.2.b: Segunda etapa, primero los reactivos se fisiorben y luego quedan quimisorbidos.

En la segunda etapa (*Figura 17.2b*) que comienza con la adsorción física de los reactivos éstos conservan cierto grado de movilidad sobre la superficie de manera que pueden desplazarse sobre ella hasta llegar a los sitios activos donde la energía de interacción es mucho mayor y eventualmente se quimisorben en ellos.

La tercera etapa (*Figura 17.2.c*) consiste en la reacción química entre las especies que se encuentran en sitios vecinos separados a distancias tales que hacen posible la interacción entre los dos adsorbatos. Esta interacción puede llegar a ser lo suficientemente grande como para producir un reordenamiento de los átomos, es decir, convertirse en una reacción química.

Finalmente, los productos permanecen adsorbidos físicamente sobre la superficie (*Figura 17.2d*) y luego de un cierto tiempo (tiempo de residencia) se desorben debido a su propia energía cinética (suficiente como para escapar de la atracción de la superficie) o por colisión con otras moléculas, sea de reactivos o de productos.

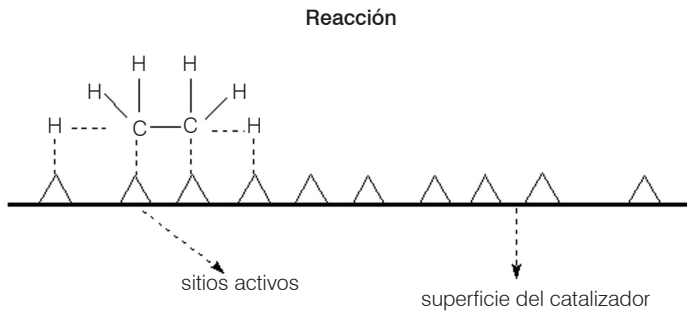


Figura 17.2.c: Tercera etapa en la que se produce la reacción química entre especies vecinas.

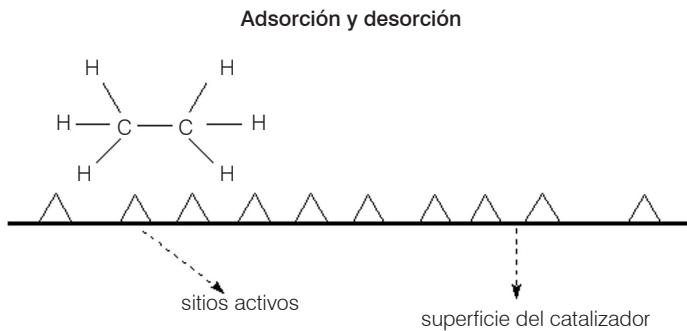


Figura 17.2.d: Cuarta etapa en la que los productos se desorben.

Por último, los productos ya desorbidos (*Figura 17.2d*) difunden hacia el seno de la fase gaseosa alejándose de la superficie y permitiendo que otras moléculas de reactivos repitan el proceso.

Indudablemente, las mejores condiciones para aumentar la eficiencia del catalizador consisten en que los reactivos se adsorban con facilidad sobre la superficie, que los sitios activos del catalizador tengan una distribución adecuada para la geometría (tamaño y forma) de las moléculas de los reactivos de modo que una vez quimisorbidos queden a distancias adecuadas para que la reacción química tenga lugar. Finalmente, los productos deben mostrar una baja afinidad por el sólido de modo que la desorción sea rápida.

Si alguno de los productos de la reacción se adsorbe muy fuertemente será difícil removerlo de su lugar con lo cual, al cabo de un cierto tiempo, los sitios activos del catalizador quedarán ocupados por este producto. La actividad del catalizador decaerá con el tiempo y eventualmente se producirá su completa desactivación. A estas especies que resultan fuertemente adsorbidas se las denomina *venenos* del catalizador.

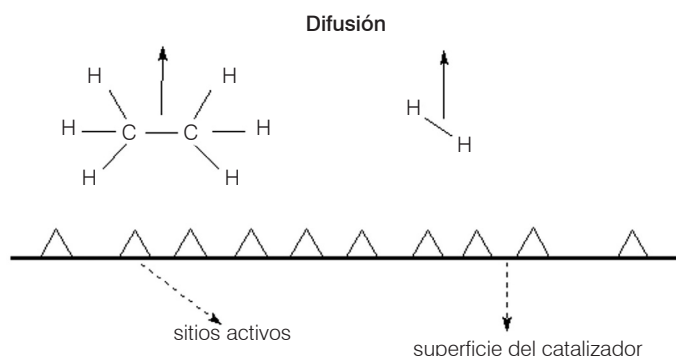


Figura 17.2.e: Quinta etapa en la que los productos difunden a la fase gaseosa.

El azufre y compuestos sulfurados en general son venenos de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica. La mayoría de los catalizadores utilizados en la petroquímica basan su actividad en metales de transición depositados en la superficie de un soporte. En general se utiliza alúmina (Al_2O_3) como soporte y entre los metales más comunes figuran el Pt, Pd y Rh. Indudablemente el costo del catalizador depende mayoritariamente del precio elevado de estos metales por lo que tratar de preservar la actividad del catalizador por el mayor tiempo posible es un objetivo prioritario.

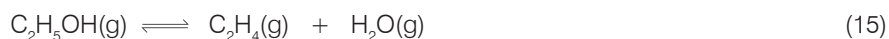
Existen muchas calidades de petróleo que están determinadas fundamentalmente por su composición. Si el petróleo que se desea utilizar en una planta petroquímica contiene azufre bajo la forma de sulfuros orgánicos o inorgánicos, es necesario realizar un tratamiento previo a este petróleo antes de utilizarlo en la planta. Este proceso consiste en la remoción del azufre por tratamiento con hidrógeno y recibe el nombre de *desulfurización*. En la desulfurización el azufre es convertido en H_2S de modo de poder separarlo del petróleo como primera etapa previa a cualquier otro proceso. El sulfuro de hidrógeno producido luego puede ser transformado en azufre elemental y aprovechado para otros fines. De hecho, este proceso se ha convertido en una de las fuentes de mayor producción de azufre elemental.

17.6. Clases de catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos pueden ser agrupados en cuatro clases. En primer lugar está el grupo de los metales de transición pertenecientes al bloque d como por ejemplo, el hierro, níquel, paladio y platino. Estos metales son activos para catalizar las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación y de oxidación entre otras. La reacción de hidrogenación consiste en la introducción de hidrógeno en una molécula, en general por adición a un doble o triple enlace. El proceso de deshidrogenación puede considerarse el opuesto al anterior. Entre los procesos industriales donde se emplean estos catalizadores se pueden mencionar, la manufactura de margarina, el proceso Ostwald (síntesis del ácido nítrico), los convertidores catalíticos y el proceso Haber (síntesis del amoníaco), etc.

El segundo grupo de catalizadores está conformado con óxidos semiconductores como los de vanadio (V_2O_5), níquel (NiO) y cobre (CuO). Su empleo es básicamente en reacciones de óxido-reducción como el método de contacto para obtener ácido sulfúrico.

Los óxidos aislantes como la alúmina y la sílice (SiO_2) constituyen el tercer grupo de catalizadores y su empleo está indicado para reacciones de hidratación y deshidratación. Como ejemplo más relevante se puede mencionar el proceso de deshidratación del etanol para producir etileno:



El último grupo de catalizadores es el denominado catalizadores ácidos. Entre éstos pueden mencionarse a las arcillas naturales (alúminosilicatos), el ácido sulfúrico, etc. Los procesos más conocidos en que se los utiliza son: la isomerización, polimerización y cracking (ruptura), todos procesos casi exclusivos de la industria petroquímica.

A continuación describimos un convertidor catalítico que se utiliza en los automóviles para disminuir las emisiones de gases contaminantes. Un esquema de un dispositivo de este tipo se muestra en la *Figura 17.3*.

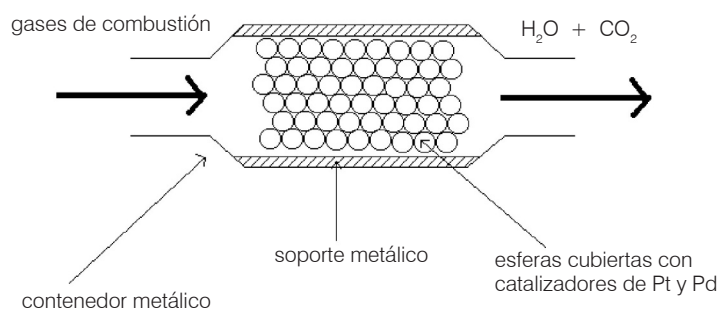


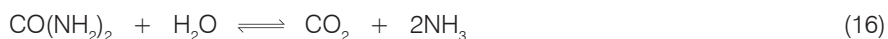
Figura 17.3: Esquema de un convertidor catalítico.

Los gases de combustión contienen hidrocarburos no quemados en el motor, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y oxígeno. Todos estos gases, salvo obviamente el oxígeno, son perjudiciales para el ambiente y la salud humana. En un automóvil provisto de este dispositivo los gases de escape, a los que se les agrega más oxígeno, son dirigidos al convertidor que es calentado para mejorar la eficiencia de los catalizadores. Dentro del convertidor los hidrocarburos y el monóxido de carbono son convertidos a dióxido de carbono y agua mientras que los óxidos de nitrógeno son convertidos a nitrógeno. Dado que el plomo es un veneno para estos catalizadores los automóviles provistos de un convertidor catalítico no pueden emplear naftas que contengan como antidetonantes compuestos de plomo (el más utilizado, aunque su uso está disminuyendo, es el tetraetilplomo). También deben evitarse naftas que contengan azufre pues en el convertidor éste es convertido a dióxido de azufre y luego a trióxido de azufre el que mezclado con la humedad ambiente produce ácido sulfúrico que destruye en poco tiempo las partes metálicas del convertidor.

17.7. Enzimas

Las enzimas son proteínas que catalizan reacciones químicas en los organismos vivos por lo que son denominados también como catalizadores biológicos o biocatalizadores. Sin las enzimas la mayoría de las reacciones que ocurren en los organismos vivos serían muy lentas como para sostener la vida.

Las masas moleculares de las enzimas se encuentran comprendidas en el rango de 10⁵ a 10⁷. Las dimensiones de las moléculas de las enzimas se encuentran en el rango coloidal por lo que no pueden ser clasificadas como catalizadores homogéneos o heterogéneos. Una de las principales características de las enzimas es su especificidad, sin embargo, hay enzimas que catalizan un número importante de reacciones. Enzimas del grupo de las lipasas presentan un bajo índice de especificidad y catalizan la hidrólisis de la mayoría de los ésteres. La enzima β -glucosidasa es muy específica y cataliza solamente la hidrólisis de los β -glucósidos pero no la de los α -glucósidos. Otro ejemplo de enzima muy específica es la ureasa que cataliza la hidrólisis de la urea, también llamada carbamida, según la reacción:



Esta enzima cataliza esta reacción pero no las de la urea sustituidas. Otra característica de las enzimas es su eficiencia, aún en pequeñas cantidades son altamente eficientes. Una molécula de enzima puede regenerarse un millón de veces en un minuto. Un ejemplo de esta propiedad se encuentra en la enzima catalasa que puede descomponer aproximadamente 50000 moléculas de peróxido de hidrógeno a 273 K en un segundo. Esta enzima disminuye la energía de activación de la reacción desde 75 kJ/mol a 21 kJ/mol. Para tener una idea de la eficiencia de las enzimas se debe

comparar con, por ejemplo, el efecto de otro catalizador. El platino puede catalizar esta reacción pero la energía de activación disminuye a 50 kJ/mol.

Las enzimas operan más eficientemente a la temperatura corporal del organismo que es de aproximadamente 310 K. Cuando la temperatura se eleva por encima de los 323 - 333 K las enzimas se destruyen o se desactivan. Las enzimas, al igual que los otros catalizadores, son afectadas por venenos perdiendo toda su actividad. Un veneno para las enzimas es cualquier molécula que se acopla al sitio activo tan fuertemente que no puede ser removida de él.

17.7.1. ¿Cómo actúan las enzimas?

En 1902 Henri propuso que las enzimas operan por formación de un complejo con la molécula del sustrato en un proceso reversible. El complejo enzima-sustrato corresponde a un intermediario de reacción equivalente al estado o complejo de transición que ya hemos discutido. En una etapa posterior, el complejo enzima-sustrato (ES) se descompone para formar los productos (P) y regenerar la enzima (E). La reacción química que representa este proceso es la siguiente:



Esta reacción fue propuesta en 1913 por Michaelis y Menten y se conoce como *ecuación de Michaelis-Menten*.

Existen evidencias experimentales y teóricas que la molécula del sustrato se acopla a la enzima en una región muy específica de ésta denominada sitio activo. La actividad de estos sitios depende de *elementos traza* (elementos presentes en muy pequeñas cantidades) y particularmente de metales de transición como el cobre, manganeso, hierro y níquel.

Algunas enzimas requieren para actuar la presencia de pequeñas moléculas denominadas *coenzimas*. Las coenzimas se fijan en los sitios activos de la enzima y generan el entorno químico adecuado para que el sustrato se fije allí. Las vitaminas del complejo B son ejemplos de coenzimas.

Las enzimas no solamente son importantes en los procesos biológicos que ocurren en los organismos vivos sino que también se emplean en muchos procesos industriales. Entre estos procesos se encuentran los empleados en: la manufactura de alimentos, vino, cerveza, productos farmacéuticos, detergentes, textiles, cuero y papel.

Otro tipo de sustancias vinculadas con las enzimas son las denominadas *proenzimas*. Estas sustancias que no tienen actividad catalítica se forman en vegetales y animales y son convertidas en enzimas solamente cuando se las necesita. Por ejemplo, en la sangre se encuentra la sustancia denominada protrombina que es convertida en trombina, enzima que cataliza la coagulación de la sangre, cuando se produce una herida. La coagulación de la sangre se produce cuando la proteína soluble, fibrinógeno, es convertida en un compuesto insoluble, fibrina, por acción de la trombina.

Problemas y preguntas

17.1. Problemas resueltos

P-1. La presencia de un catalizador hace que la energía de activación de una reacción disminuya desde 100 kJ/mol a 50 kJ/mol. ¿En qué factor se incrementa la velocidad de reacción a 400 K si el resto de los factores se mantienen constantes?

La ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad sin catalizador es:

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

Tomando logaritmos en ambos miembros la ecuación se transforma en:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Para el caso de la reacción catalizada se puede escribir una expresión análoga a la ecuación 2:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E'_a}{RT} \quad (3)$$

Si el factor preexponencial no es alterado por la presencia del catalizador, entonces, restando la ecuación 3 de la 2 se obtiene:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E'_a - E_a}{RT} \quad (4)$$

Reemplazando los valores numéricos se obtiene:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = 2.9 \cdot 10^{-7} \quad (5)$$

Es decir: $k_2 = 3.4 \cdot 10^6 k_1$, la velocidad se incrementa en casi 4 millones de veces.

P-2. La velocidad de una reacción se incrementa en un factor 1000 cuando se introduce un catalizador en el sistema a 25°C. La energía de activación de la reacción sin catalizador es 98 kJ/mol. Calcule la energía de activación cuando la reacción es catalizada.

Para resolver esta cuestión podemos utilizar la ecuación 4, obtenida en el problema anterior con la diferencia que ahora nuestra incógnita es la energía de activación E'_a .

La temperatura de trabajo es 298.2 K y la relación de las constantes de velocidad es: $k_2 = 1000 k_1$. Despejando de la ecuación 4 se obtiene:

$$E'_a = E_a + \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) R T \quad (6)$$

Reemplazando los valores numéricos correspondientes se obtiene: $E'_a = 86.6 \text{ kJ/mol}$.

P-3. Antiguamente se definía a un catalizador como una sustancia que acelera una reacción química sin tomar parte en la reacción química misma. ¿En qué sentido esta definición es incorrecta y cómo puede corregirse?

De hecho, el catalizador toma parte activa en la reacción química cuya velocidad aumenta, sin embargo, al finalizar la reacción, el catalizador aparece inalterado. Otra forma de definir un catalizador es diciendo que se trata de sustancias que aceleran la velocidad de una reacción química sin que haya un consumo neto del catalizador.

P-4. En una reacción en solución catalizada por un metal indique si un trozo del metal tendrá el mismo efecto catalítico que la misma cantidad de metal finamente dividida.

Dado que se trata de un caso de catálisis heterogénea, la velocidad de la reacción dependerá del área de la interfase y por lo tanto del área expuesta del metal. En consecuencia, se espera que el metal finamente dividido sea mucho más activo que la misma cantidad de metal en un bloque.

P-5. Una cierta reacción de primer orden que es muy importante desde el punto de vista fisiológico, tiene una energía de activación de 45 kJ/mol a la temperatura normal del cuerpo humano (37°C). Esta reacción tiene una constante de velocidad $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Para que la reacción sea efectiva en el cuerpo humano se requiere la presencia de un catalizador de manera que la constante de velocidad de la reacción sea $k' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Determine a cuánto debe disminuir la energía de activación el catalizador para que la reacción sea útil.

Nuevamente podemos utilizar la ecuación 4 y la derivada de ella, ecuación 6. Reemplazando los valores numéricos dados en el enunciado se obtiene para la energía de activación, con catalizador, el valor **35.5 kJ/mol**.

17.2. Problemas propuestos

P-6. Explique el mecanismo de la catálisis heterogénea según la teoría de adsorción. De varios ejemplos de catálisis heterogénea utilizados en la industria.

P-7. Explique que entiende por un veneno de catalizador e ilustre su explicación con algunos ejemplos.

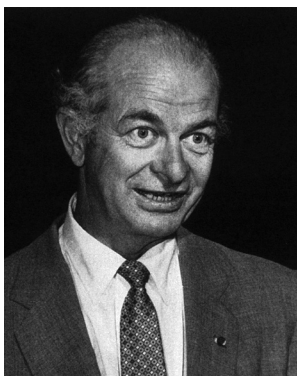
P-8. Indique qué tipo de catalizador es una enzima y resuma en una frase su importancia.

P-9. Enumere las propiedades más importantes de las enzimas en lo que respecta su actividad como catalizadores.

P-10. Dibuje un diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica con y sin catalizador.

Los protagonistas

Linus Carl Pauling (1901 - 1994)



La mecánica cuántica desarrollada en la década de 1920 fue rápidamente aplicada a los problemas del enlace químico y la estructura de los compuestos. Estos temas fueron los que ocuparon a Pauling durante toda su carrera y que le valieron el Premio Nobel de Química en 1954.

Nacido en Portland, se graduó en la Universidad del Estado de Oregon y obtuvo su doctorado en química en el Instituto Tecnológico de California (Caltech, según es conocido en inglés). Luego de una estadía en Europa, que principalmente se centró en Munich con el físico teórico Arnold Sommerfeld, para estudiar las implicancias de la nueva teoría cuántica para la química, se unió al cuerpo de profesores del Caltech donde permaneció hasta 1963.

Después de una corta estadía en el Centro de Estudios de Instituciones Democráticas de Santa Bárbara, California, retomó sus tareas de investigación en la Universidad de California en San Diego, desde donde se mudó a la Universidad de Stanford y finalmente al Instituto de Ciencia y Medicina Linus Pauling en Palo Alto.

Entre sus logros podemos mencionar la determinación de la estructura de cristales por cristalografía

de rayos-X y la de moléculas en estado gaseoso por difracción de electrones. Estudió también las propiedades magnéticas de las sustancias, incluida la hemoglobina, lo que lo llevó a asegurar las bases moleculares de la anemia falciforme.

Desarrolló una escala de electronegatividades para los átomos involucrados en las llamadas uniones iónicas y covalentes y formuló el concepto de resonancia. Extendió su teoría del enlace covalente para incluir los metales y compuestos intermetálicos. Propuso la estructura en hélice de las proteínas basado en la coplanaridad de los átomos en la unión peptídica.

Es tal vez más conocido por el público por su campaña permanente a favor del uso de la vitamina C para mantener y restaurar la salud.

En 1950 y aun después desarrolló una agotadora campaña para terminar con los ensayos nucleares en la atmósfera en contra de la obvia posición del gobierno y grupos de poder de su país. En 1963, cuando finalmente se aprobó el Tratado de Prohibición de Ensayos Nucleares Atmosféricos, Pauling recibió el Premio Nobel de la Paz, siendo la segunda persona, después de Marie Curie, en obtener dos veces el premio.

Capítulo 18

Nociones de Fotoquímica

La rama de la Química que se ocupa de estudiar las reacciones químicas y procesos asociados que ocurren por efecto de la irradiación de un sistema con radiación electromagnética se denomina *fotoquímica*. Si bien el término radiación electromagnética abarca un muy amplio espectro de frecuencias o longitudes de onda, la fotoquímica estudia fundamentalmente el efecto de la radiación comprendida en la región del visible y el ultravioleta que van desde los 200 hasta los 800 nm de longitud de onda.

El hecho de que la luz puede provocar reacciones químicas se conoce desde hace mucho tiempo, sin embargo su estudio sistemático recién comenzó en la segunda mitad del siglo XIX. Debido a la falta de una teoría general que le diera fundamento a los hallazgos, el progreso fue lento hasta el desarrollo de la mecánica cuántica. A partir de ese momento se pudo realizar un estudio sistemático fundado en principios teóricos que permitieron grandes avances en este campo.

La importancia de las reacciones provocadas o catalizadas por la luz se reconoce a través de algunos de los muchos ejemplos de este tipo de reacciones. En efecto, la reacción, tal vez más importante, desde el punto de vista biológico es la *fotosíntesis* la que obviamente requiere de la luz para producirse. La fotosíntesis está constituida por un conjunto de procesos complejos que básicamente convierten el dióxido de carbono y el agua en hidratos de carbono y oxígeno. Los vegetales son capaces de realizar este proceso pues cuentan con el catalizador adecuado para que esta reacción ocurra: la *clorofila*.

Otras reacciones muy importantes ocurren en la atmósfera y están vinculadas con procesos de contaminación ambiental tales como el smog fotoquímico, la disminución de la capa de ozono, etc.

Las reacciones que pueden ocurrir por acción de la luz de longitud de onda adecuada son muy variadas, entre ellas se pueden mencionar la síntesis de productos, descomposición de sustancias, hidrólisis, oxidación, reducción, polimerización y cam-

bios isoméricos. Algunas reacciones fotoquímicas difieren de las reacciones comunes, denominadas *reacciones térmicas*, en el hecho de que estas reacciones comunes ocurren siempre con disminución de la energía libre del sistema mientras que algunas reacciones fotoquímicas ocurren con un aumento de la energía libre. Entre estas reacciones se puede mencionar a la conversión del oxígeno en ozono, la descomposición del amoníaco, la polimerización del antraceno y la más importante, la fotosíntesis. En todos estos casos, parte de la energía de la luz es convertida en energía química de los productos y cuando se elimina la fuente de luz el sistema tiende a volver a su estado original aunque puede hacerlo muy lentamente como en el caso de los hidratos de carbono y el oxígeno.

18.1. Ley de Grotthuss y Draper

La luz absorbida y la reacción química que se produce (reacción fotoquímica) están relacionadas a través de la ley enunciada por primera vez por T. von Grotthuss y luego redescubierta por J.W. Draper en 1841. Esta ley se conoce con el nombre de ley de Grotthuss-Draper según la cual, únicamente las radiaciones que son absorbidas por el sistema reactivo son eficaces en la producción de un cambio químico.

Según esta ley la energía lumínica no absorbida se transmite a través del sistema, se refleja o se convierte en calor. Esta energía puede ser emitida por el sistema como luz de la misma o de otra longitud de onda. A esta emisión de luz se la denomina *fluorescencia*. Este nombre proviene del hecho que el mineral fluorita emite luz visible cuando se lo expone a radiación ultravioleta. El fenómeno de fluorescencia se produce toda vez que un átomo o una molécula absorbe luz de la longitud de onda adecuada, lo que produce que un electrón pase a un nivel de energía mayor. Si en un tiempo relativamente corto el átomo o molécula, que se encuentra en un estado excitado, no libera el exceso de energía por colisión, el electrón vuelve al nivel más bajo y se emite un fotón de radiación cuya energía es igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la transición. A esta radiación que se emite es la que denominamos fluorescencia.

Un fenómeno vinculado con la fluorescencia es el conocido como *fosforescencia* cuyo nombre deriva del fósforo que es luminiscente en la oscuridad aunque no sea rigurosamente correcto que el fenómeno que ocurre sea el de fosforescencia. La diferencia fundamental entre fluorescencia y fosforescencia es que en este último proceso la emisión de radiación persiste durante algún tiempo, mucho mayor que en el caso de la fluorescencia.

18.2. Ley del equivalente fotoquímico

La relación que vincula la extensión con que se produce una reacción química con la cantidad de energía radiante absorbida por el sistema fue descubierta por A. Einstein y J. Stark. Ellos enunciaron la denominada *ley del equivalente fotoquímico*. Esta ley tiene

su fundamento teórico en la deducción termodinámica realizada por Einstein y en el modelo del átomo de hidrógeno de Bohr.

La ley puede enunciarse diciendo que cada molécula que toma parte en una reacción fotoquímica absorbe un cuanto de la radiación (*Ver el modelo de Bohr, Capítulo 3*). Si la molécula que absorbe la luz se descompone o reacciona inmediatamente sin participar en otras reacciones sucesivas o paralelas, por cada cuanto de luz absorbido deberá haber una sola molécula implicada en la reacción.

Si la longitud de onda de la radiación es λ la energía de un cuanto es hc/λ . La energía absorbida por un mol de sustancia es el producto de la energía del cuanto por el número de Avogadro, N , y la energía total absorbida estará dada por:

$$E = \frac{N h c}{\lambda} = \frac{1.083 \cdot 10^6}{\lambda} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1)$$

En la ecuación 1 hemos reemplazado los valores numéricos de las constantes para lograr el último miembro de la derecha y la longitud de onda debe estar expresada en Å. Para una dada longitud de onda, la energía E se conoce como *un einstein* de radiación. Por ejemplo, para la luz de color violeta, cuya longitud de onda es 4000 Å, el einstein vale 296.9 kJ/mol; mientras que el einstein correspondiente a la luz roja, de longitud de onda 7500 Å, vale 158.9 kJ/mol.

Según la ley del equivalente fotoquímico, por cada $1.083 \cdot 10^6/\lambda$ kJ debe descomponerse un mol de sustancia. Esta relación entre el grado de progreso de la reacción química y la energía absorbida permite verificar la validez de la ley en forma experimental. Los resultados experimentales usualmente se expresan en función de la *eficiencia cuántica* o *rendimiento cuántico* (ϕ) definido como el número de moléculas descompuestas por cada cuanto de radiación absorbida. En términos matemáticos la eficiencia cuántica se expresa de la siguiente manera:

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas descompuestas}}{\text{número de cuantos absorbidos}} \quad (2)$$

Si se cumpliera la ley del equivalente fotoquímico la relación de la ecuación 2 debiera ser igual a la unidad. Sin embargo, tal como fue indicado por el mismo Stark y luego comprobado por M. Bodenstein, esta ley es aplicable únicamente a la reacción fotoquímica primaria, esto es, a la reacción en la cual la luz se absorbe. La molécula que absorbió la luz, denominada molécula activada, puede disociarse o verse involucrada en reacciones térmicas secundarias que enmascaran la eficiencia cuántica de la reacción primaria. Si estas reacciones secundarias están vinculadas con la primaria a través de una estequiometría sencilla, el rendimiento cuántico puede tomar valores que son números enteros (1, 2, 3, etc.).

18.3. Quimiluminiscencia

El término luminiscencia se usa para describir la emisión de radiación que excede a la del cuerpo negro a la misma temperatura. Por ejemplo, por debajo de los 500 K el cuerpo negro no emite radiación visible o ultravioleta en cantidades apreciables, por lo que, si un sistema emite tales radiaciones el proceso es luminiscente. Se conocen varios tipos de luminiscencia de los cuales, el más importante es la quimiluminiscencia, que es la emisión de luz como resultado de una reacción química a una temperatura a la que no se espera emisión de luz. En cierto modo la quimiluminiscencia puede considerarse como el proceso inverso de una reacción fotoquímica.

El ejemplo más conocido de quimiluminiscencia es la denominada *luz fría* que se produce por la reacción de oxidación de la *luciferina* por el oxígeno del aire en presencia de una enzima denominada *luciferasa*. La luciferina es una proteína producida por algunos organismos vivos (por ejemplo las luciérnagas) y que en determinadas condiciones producen la luciferasa de modo que, al ocurrir la reacción emiten luz. Esta reacción química es aprovechada en dispositivos portátiles que permiten generar luz; estos dispositivos consisten en dos compartimentos que contienen los reactivos por separado y en caso de necesitar su activación se rompe la división, se mezcla el contenido agitando el recipiente y se genera luz.

18.4. Un ejemplo de reacción fotoquímica:

La descomposición del ozono en la alta atmósfera

El ozono en la alta atmósfera es un filtro que absorbe las radiaciones solares de longitudes de onda comprendidos entre los 240 y los 310 nm. Resulta interesante estudiar cómo se forma el ozono en la alta atmósfera y cómo absorbe la radiación.

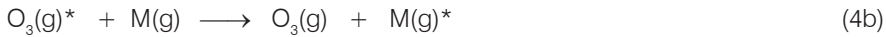
Por debajo de los 90 km, la mayor parte de la radiación solar capaz de producir la fotoionización de moléculas ha sido absorbida. Sin embargo, la radiación capaz de disociar a la molécula de oxígeno es aún lo suficientemente intensa como para producir esta reacción hasta una altura de aproximadamente 30 km. Los procesos que ocurren en esta región de la atmósfera son muy diferentes a los que ocurren en las capas superiores. En la mesosfera y estratosfera la concentración de oxígeno molecular es mucho mayor que la del oxígeno atómico. Por lo tanto, los átomos de oxígeno que se forman en estas regiones de la atmósfera sufren frecuentes colisiones con moléculas de oxígeno. Estas colisiones llevan a la siguiente reacción química:



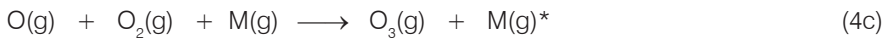
El asterisco (*) indica que la molécula de ozono producida está en un estado excitado, es decir, tiene un contenido de energía mayor que el del estado fundamental. En esta reacción se liberan 105 kJ/mol. Esta energía debe ser liberada por la molécula de

ozono en un lapso muy corto de tiempo o la molécula se descompone según la reacción inversa a la de la ecuación 3.

La molécula de ozono puede liberarse de este exceso de energía fundamentalmente por colisión con otros átomos o moléculas. Si se representa con M a la molécula o átomo con el cual choca la molécula de ozono, la formación de ozono y su desactivación puede representarse mediante el siguiente mecanismo:

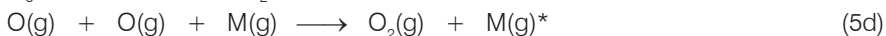


y la reacción total es:



Esta reacción ocurre mayoritariamente a una altitud de aproximadamente 50 km debido a la concentración de moléculas que pueden actuar como M y la magnitud de la radiación capaz de producir la reacción de fotodisociación del oxígeno.

La molécula de ozono, una vez formada, no tiene una vida media muy larga pues es capaz de absorber radiación solar descomponiéndose en O_2 y O. Dado que solamente se requieren 105 kJ/mol para este proceso, cualquier fotón con longitud de onda menor que los 1140 nm tiene suficiente energía como para descomponer la molécula de O_3 . Sin embargo, las absorciones más importantes son las que corresponden a la región entre 200 y 310 nm de longitud de onda. De esta forma el ozono constituye un medio para evitar que estas radiaciones, muy energéticas, lleguen a la superficie de la tierra protegiendo a las plantas y animales de sus efectos. Este escudo de ozono está constituido por una cantidad muy pequeña de moléculas de ozono pues éste es destruido a la misma velocidad con que se forma. La reacción de fotodescomposición del ozono contribuye a revertir los efectos de su propia formación. En consecuencia se genera un proceso cíclico de formación y descomposición del ozono que puede representarse mediante las siguientes reacciones químicas:



Las reacciones 5b y 5d son exotérmicas y las reacciones 5a y 5c son procesos fotoquímicos pues utilizan fotones de luz solar para que ocurran las reacciones indicadas. El resultado neto de las cuatro reacciones es un ciclo en el cual la energía radiante del sol es convertida en energía térmica. El ciclo del ozono en la estratosfera es respon-

sable del incremento de la temperatura que alcanza un valor máximo en la tropopausa (región de la atmósfera localizada a aproximadamente 10 km de altura).

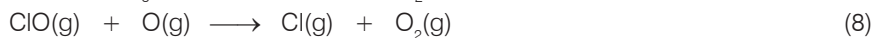
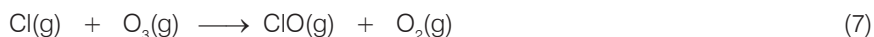
Existen muchas especies químicas capaces de interrumpir el ciclo del ozono y por lo tanto disminuir su concentración en la atmósfera con el consiguiente aumento de la cantidad de radiación que llega a la superficie terrestre. En 1974 F. Rowland y M. Molina (premios Nobel de Química) propusieron un mecanismo por el cual mostraron la acción de los compuestos denominados clorofluorocarbonos (CFC) para interrumpir el ciclo del ozono y disminuir su concentración. Los CFC son compuestos que, por su inercia química, se utilizaron ampliamente como propelentes de los aerosoles, en los circuitos de refrigeración, y como agentes espumantes en la industria de los plásticos.

Debido a su inercia química estos compuestos difunden en la atmósfera y permanecen inalterados durante años, de este modo llegan a las capas altas de la atmósfera donde sufren reacciones fotoquímicas cuyos productos interrumpen el ciclo del ozono.

Las radiaciones de longitud de onda entre los 190 y 225 nm producen la fotólisis de los enlaces C-Cl presentes en los CFC. La reacción química puede representarse de la siguiente manera:



Los resultados de mediciones en la atmósfera demuestran que la formación de átomos de cloro alcanza un máximo a una altura de aproximadamente 30 km. Los átomos de cloro producidos en la reacción 6 reaccionan rápidamente con las moléculas de ozono para formar un óxido de cloro (ClO) y oxígeno molecular. El ClO reacciona con el oxígeno atómico para regenerar el cloro atómico. La secuencia de reacciones es la siguiente:



El resultado neto de este conjunto de reacciones es la conversión de ozono en oxígeno. Dado que los átomos de cloro que se forman en la reacción 8 vuelven a ser usados en la reacción 7, etapa inicial del proceso, éstos actúan como catalizadores de la reacción de destrucción del ozono. Se estima que cada átomo de cloro es capaz de destruir unas 100000 moléculas de ozono antes de sufrir otra reacción que lo "atrapa" en un compuesto.

Las reacciones de fotodisociación y fotoionización, que acabamos de discutir, ocurren en la alta atmósfera. Estos procesos logran una casi completa absorción de la radiación solar con longitud de onda menor que 300 nm antes que esta radiación llegue a la troposfera.

18.5. Smog fotoquímico

La química atmosférica de los óxidos de nitrógeno es interesante pues estas sustancias son los componentes del *smog*. Smog es un término, que en inglés proviene de la unión de dos palabras: *smoke* (humo) y *fog* (niebla o bruma). El smog es un fenómeno muy molesto que afecta a los habitantes de algunas grandes ciudades. El término smog se refiere a una condición de contaminación en ciertos ambientes urbanos que se produce cuando se alcanzan determinadas condiciones climáticas. El nombre más correcto para este fenómeno es el de smog fotoquímico pues la luz juega un papel muy importante en su producción. El óxido nítrico, NO, se forma en pequeñas cantidades en los motores de combustión interna por combinación directa del nitrógeno con el oxígeno según la reacción:

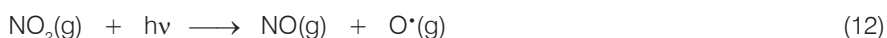


Antes de la instalación de los convertidores catalíticos en los automóviles, las emisiones de NO_x (x puede ser 1 o 2 aunque la producción de NO es mayor) totalizaban unos 4g/minuto. Los estándares actuales imponen una emisión máxima de 1g/minuto.

En el aire, el NO es rápidamente oxidado a NO₂ según la reacción:



La fotodisociación del NO₂ inicia las reacciones asociadas con la formación del smog fotoquímico. La disociación del NO₂ en NO y O requiere 304 kJ/mol, energía que corresponde a una radiación de longitud de onda de 393 nm. La luz solar es capaz, entonces, de producir esta reacción según la ecuación siguiente:



El oxígeno atómico formado, que en rigor es un radical, en esta reacción puede participar en varias reacciones, una de las cuales, la reacción 5b, produce ozono. El ozono es la clave en la formación del smog fotoquímico. Si bien el ozono es esencial en la alta atmósfera para actuar como escudo contra la radiación ultravioleta, es un contaminante indeseado en la baja atmósfera. El ozono es un gas muy reactivo y tóxico y puede ser muy peligroso para personas que sufren de asma. En consecuencia se tienen dos problemas, uno derivado de la disminución de la concentración de ozono en la alta atmósfera y otro provocado por una elevada concentración en la baja atmósfera.

Además de los óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, los motores de los automóviles liberan hidrocarburos no quemados durante su funcionamiento. Los motores de combustión interna liberan entre 6 y 10 g de estos compuestos por kilómetro recorrido, si el motor está equipado con un convertidor catalítico la emisión disminuye a 0.25 g por kilómetro recorrido.

El ozono formado en la baja atmósfera puede reaccionar con los óxidos de nitrógeno, por ejemplo, el NO, según la reacción:



Note que las reacciones 12, 5b y 13 forman un ciclo cerrado en el cual el NO_2 permanece. Cuando hay hidrocarburos en la atmósfera este ciclo se interrumpe pues el ozono que forma parte del ciclo reacciona con ellos produciendo radicales orgánicos del tipo: $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ y $\text{HC}=\text{O}^\bullet$. Estos radicales reaccionan rápidamente con los óxidos de nitrógeno para producir derivados del tipo de los que se muestran en la *Figura 18.1*.

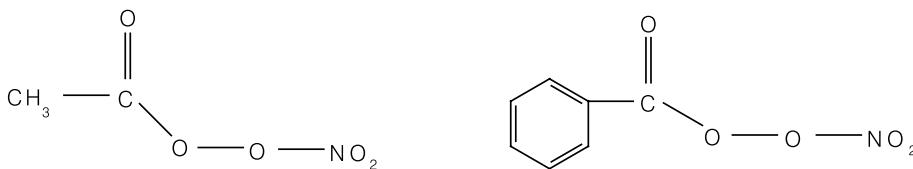


Figura 18.1: Compuestos formados por acción de radicales orgánicos sobre los óxidos de nitrógeno.

Estos compuestos que en su mayoría son lacrimógenos, junto con el ozono, constituyen los contaminantes secundarios que forman el smog fotoquímico.

Al comienzo se dijo que la presencia de los contaminantes junto con determinadas condiciones climáticas producen el smog fotoquímico. En efecto, el problema está vinculado con la formación de la denominada *capa de inversión*. Esta es una capa de aire tibio que se ubica sobre la ciudad y atrapa a una capa de aire más frío. Esta capa de aire tibio generalmente es seca y permite que el máximo posible de luz la atraviese. Los contaminantes secundarios son atrapados en la capa inferior donde se acumulan y reaccionan fotoquímicamente como se mostró antes. Esta capa de smog fotoquímico tiene, en general, el aspecto de una niebla debido a la presencia de partículas sólidas en suspensión.

Problemas y preguntas

18.1. Problemas resueltos

P-1. Calcule la longitud de onda de un fotón que sea capaz de romper un enlace entre dos átomos cuya energía de unión es 495 kJ/mol.

En primer lugar debemos determinar la energía de enlace por molécula la que será la energía que debe tener el fotón en cuestión. Como la energía dada en el enunciado está expresada por mol la conversión requerida se logra simplemente dividiendo por el número de Avogadro:

$$495 \text{ kJ/mol} / 6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec./mol} = 8.22 \cdot 10^{-22} \text{ kJ/molec.} = 8.22 \cdot 10^{-19} \text{ J/molec.}$$

La energía de un fotón está dada por $E = h \nu$ donde ν es la frecuencia del fotón y h la constante de Planck. Despejando la frecuencia en esta expresión se obtiene $\nu = 1.24 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. La frecuencia del fotón está relacionada con la longitud de onda a través de la ecuación: $\nu \lambda = c$, donde c es la velocidad de la luz. Despejando la longitud de onda se obtiene: $\lambda = 2420 \text{ \AA} = 242 \text{ nm}$.

P-2. La energía de enlace entre Cl y O es 268 kJ/mol. Determine la longitud de onda de un fotón que sea capaz de producir la ruptura de este enlace.

Realizando el mismo cálculo que en el problema anterior se obtiene $\lambda = 446 \text{ nm}$.

P-3. Una cierta sustancia presenta una eficiencia cuántica, Φ , de 1.24 a una longitud de onda, $\lambda = 3130 \text{ \AA}$. Calcule la potencia requerida para descomponer unos 10^{-6} moles de la sustancia con una exposición de 10 s. Suponga que toda la radiación es absorbida por la sustancia. La eficiencia cuántica está dada por:

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas descompuestas}}{\text{número de cuantos absorbidos}} \quad (1)$$

De esta ecuación podemos despejar el número de cuantos absorbidos. Previa conversión de la cantidad dada en moles a moléculas, y reemplazando los valores numéricos se obtiene que el número de cuantos absorbidos es $4.86 \cdot 10^{17}$.

La energía de un fotón está dada por la expresión:

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (2)$$

Reemplazando el valor de la longitud de onda utilizada se obtiene que la energía de cada fotón es $E = 6.3 \cdot 10^{-12}$ erg. Multiplicando la energía de un fotón por el número de fotones absorbidos se obtiene la energía total puesta en juego. El valor que se obtiene es $3.06 \cdot 10^6$ erg. La potencia se define como la energía empleada por unidad de tiempo; dado que se desea realizar el experimento con 10 s de irradiación la potencia resulta ser $3.06 \cdot 10^5$ erg.s⁻¹ o su equivalente *0.031 Watts*.

18.2. Problemas propuestos

P-4. En la tabla siguiente se dan los valores de las energías de enlace para los haluros de hidrógeno. Determine la longitud de onda máxima y mínima que se requiere para descomponer fotoquímicamente estos compuestos suponiendo que toda la energía del fotón es absorbida por las moléculas en cuestión.

Enlace	HF	HCl	HBr	HI
Energía [kJ/mol]	564.8	431.4	365.7	298.7

Respuesta: La longitud de onda mínima es 2117 Å y la máxima es 4004 Å.

P-5. Describa el fenómeno conocido como smog fotoquímico.

P-6. Describa el efecto de los compuestos fluoroclorcarbonados sobre la capa de ozono.

P-6. Explique qué entiende por quimiluminiscencia y de un ejemplo encontrado en la naturaleza.

P-7. Explique la diferencia entre los términos fluorescencia y fosforescencia.

P-8. Explique cuál es la diferencia más común observada entre una reacción que ocurre por vía térmica y una que ocurre por vía fotoquímica.

P-9. La clorofila juega un papel crucial en el proceso de fotosíntesis. Explique cuál es dicho papel.

P-10. Explique el significado del término eficiencia cuántica.

Los protagonistas

Marie Sklodowska Curie (1867 - 1934)



Marie Curie y sus dos hijas, Eve y Irene en 1908.

Marie Sklodowska Curie fue la primera persona en obtener dos veces el Premio Nobel, uno en 1903 en Física, compartido con su esposo Pierre Curie y Henri Becquerel, por el descubrimiento de la radioactividad; el segundo fue en Química en 1911 por el descubrimiento de los elementos radioactivos polonio y radio.

Marie que era hija de un empobrecido maestro de escuela trabajó como gobernanta para ayudar a mantener a su hermana mayor en París con quien finalmente se reuniría. Cautivada por la química, Marie logró títulos avanzados en la Universidad de la Sorbona donde conoció a su esposo Pierre, un físico que había adquirido fama por su trabajo sobre el efecto piezoeléctrico.

Para su trabajo de tesis eligió un tema vinculado con un campo recientemente inaugurado por Wilhelm Roentgen cuando descubrió los rayos X y con la observación de Becquerel del poder misterioso que tenían las muestras de sales de uranio de velar las placas fotográficas. Ella rápidamente convenció a su esposo de intentar aislar la sustancia radioactiva, palabra que ella inventó, de estas sales.

En 1898 después de trabajar laboriosamente para aislar varias sustancias por sucesivas reacciones químicas y cristalizaciones de los produc-

tos, que ellos probaban en cuanto a su capacidad para ionizar el aire, los esposos Curie anunciaron al mundo el descubrimiento del polonio y luego el de las sales de radio. Como muestra del trabajo que debían realizar se puede mencionar el hecho que para obtener 0.1 g de sal de radio debían procesar toneladas de un mineral de uranio conocido como pitchblenda.

Después de la muerte de Pierre (fue atropellado por un carruaje tirado por caballos en una calle de París) Marie tuvo éxito en su trabajo para producir una muestra pura de radio.

Justo después de la Primera Guerra Mundial estableció institutos de radio en Francia y Polonia para estudiar los usos médicos de la radioactividad. Durante la guerra organizó un sistema portátil de rayos X para ayudar a tratar a los soldados franceses heridos en el mismo frente de batalla.

En medio de una muy activa carrera científica, Marie crió y educó a sus dos hijas tarea en la cual recibió la ayuda de su suegro. La mayor, Irene, se dedicó a la química y obtuvo el Premio Nobel junto con su esposo Frédéric Joliot en 1935.

Madre e hija murieron de leucemia inducida por las prolongadas exposiciones a los materiales radioactivos que estudiaban.

Capítulo 19

Radioisótopos

Autor

Oscar Pliego

Colaboradora

María Cristina Rodríguez

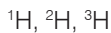
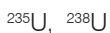
La radiactividad fue descubierta por H. Becquerel en 1895. Este descubrimiento se constituyó en el determinante de algunas ciencias (física atómica, física nuclear, química nuclear, etc.) y, con el tiempo, permitió marcados avances en la mayoría de las ciencias (química, biología, medicina, etc.). Las aplicaciones del fenómeno radiactivo también han influido drásticamente sobre la humanidad; esto se debe a la gran cantidad de aplicaciones útiles, para mejorar la calidad de vida, como así también a la existencia de las destructivas y contaminantes armas nucleares que las naciones han fabricado.

La radiactividad es un fenómeno natural. Existe desde el mismo momento de la creación del universo hace más de 15 mil millones de años. La mayoría de los núcleos radiactivos que comenzaron a desintegrarse hace tanto tiempo ya han desaparecido transformándose en núcleos estables. Sin embargo los núcleos de otros elementos siguen siendo radiactivos. Por ello la radiactividad es tan antigua como el mundo mismo y está presente en todos los medios naturales.

19.1. Nucleídos

Un *nucleído* es toda especie definida por su número atómico (Z), el número de nucleones (A) y la energía el núcleo. Encontramos varias categorías de nucleídos; a continuación se describen las más comunes y que resultan útiles para los objetivos y alcances de este texto.

Los *isótopos* son nucleídos de igual Z y diferentes valores de A . Son distintas clases de núcleos de un mismo elemento, que difieren en el número de neutrones. Por ejemplo se pueden mostrar los siguientes casos de isótopos del carbono (C), uranio (U) e hidrógeno (H):

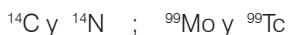


Los tres isótopos del elemento hidrógeno, han recibido denominaciones particulares, respectivamente, *protio*, *deuterio* y *tritio*. Tanto el protio como el deuterio son estables, siendo el primero el más abundante en la naturaleza. Las masas de estos núcleos son diferentes: la del deuterio es aproximadamente el doble de la del protio y la del tritio aproximadamente el triple.

La presencia del deuterio en un compuesto, por encima de la proporción natural, hace que el compuesto se califique como *pesado*, por ejemplo, *agua pesada*.

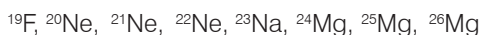
Los compuestos con una proporción de tritio mayor que la natural, reciben el calificativo *tritiado*, por ejemplo, timidina tritiada.

Con el nombre de *isóbaros* se denomina a los nucleídos de distinto valor de Z e igual A. Son núcleos de diferentes elementos. A continuación se muestran ejemplos de pares de isóbaros:



Por otro lado, los isómeros son nucleídos que tienen el mismo valor de Z y el mismo valor de A, pero difieren en el valor de energía del núcleo. Al nucleído con mayor valor de energía se le asigna la letra *m* (haciendo referencia a su característica *metaestable* es decir, de poca estabilidad). Como ejemplo se puede mostrar el caso del tecnecio: ^{99}Tc y ^{99m}Tc .

Los nucleídos pueden también clasificarse según su estabilidad. En este caso se considera que son nucleídos estables aquellos que permanecen inalterados en el tiempo, manteniendo indefinidamente su identidad. Se han formado en el origen del universo y como son estables hoy se los encuentra en la naturaleza. Algunos ejemplos son:



Se los estudia ya que ellos son el producto final en la o las sucesivas transformaciones espontáneas que muestran los nucleídos radiactivos. Como ejemplos ilustrativos se pueden citar los casos del fósforo y del sodio. El ^{32}P , radiactivo, se transforma en ^{32}S que es estable mientras que el ^{22}Na , radiactivo, se transforma en ^{22}Ne que es estable.

El hecho de que los nucleídos inestables se transformen en nucleídos estables permite la elaboración de modelos teóricos de transformación radiactiva.

Aquellos nucleídos que no son estables se los puede dividir en dos categorías. Los *nucleídos cuasiestables* son aquellos que van transformándose espontáneamente en otros nucleídos, en busca de la estabilidad, a una velocidad muy baja. Se han formado en el

origen del universo y, como van desapareciendo muy lentamente, aun hoy se los encuentra en la naturaleza. Se pueden mostrar como ejemplos los del ^{40}K , ^{190}Pt y el del ^{235}U :

- el ^{40}K descompone la mitad de sus núcleos cada $1.28 \cdot 10^9$ años
- el ^{190}Pt lo hace cada $6.1 \cdot 10^{11}$ años
- el ^{235}U cada $7.04 \cdot 10^8$ años

La otra categoría, los *nucleídos radiactivos* son nucleídos inestables que se transforman más o menos rápidamente en otro nucleído. Dada su relativamente elevada velocidad de transformación no se los encuentra en la naturaleza. Generalmente su origen es artificial, es decir que se producen en reactores nucleares de investigación o de producción de radionucleídos, en aceleradores de partículas, en generadores, etc. Como ejemplos se pueden mencionar los siguientes:

Nucleído	$t_{1/2}$
^{13}N	9.96 minutos
^{28}Al	2.246 minutos
^{226}Rn	6.0 minutos

En algunos casos, se los puede encontrar en la naturaleza, como fruto de la transformación radiactiva de otros, por ejemplo, los nucleídos del Rn. Esto lo veremos más adelante cuando se describan las familias radiactivas naturales.

Según su origen los nucleídos pueden clasificarse en dos grupos: *naturales* y *artificiales*.

Los naturales son los radionucleídos que están presentes en los medios naturales (no por contaminación o agregado del hombre), como ser en los suelos, lechos marinos, rocas, aguas, atmósfera, etc. Como ejemplos de radionucleídos naturales se pueden mencionar al ^3H , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^{22}Na , ^{40}K , ^{87}Rb , ^{115}In , ^{123}Te , ^{125}Te , ^{138}La , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{152}Gd , ^{174}Hf , ^{187}Re , ^{190}Pt , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U y todos los integrantes de las familias radiactivas naturales (hijas, nietas, etc.) de los tres últimos.

Uno de estos componentes es el gas radón que emerge de los medios naturales, suelos, rocas, pisos graníticos, cemento, el agua, etc.; esto significa que cuando el hombre se pone en contacto con estos materiales, toma contacto y respira el gas radiactivo Rn.

Los cinco primeros radionucleídos del listado precedente se encuentran en la naturaleza porque se producen continuamente, en forma natural, por la radiación cósmica. El tiempo en el que desaparecen la mitad de sus núcleos es muy pequeño, comparado con las edades geológicas y por lo tanto sus núcleos originados en el origen del universo ya han desaparecido. Están actualmente en la naturaleza porque se producen continuamente.

Los nucleídos artificiales son aquellos que no están en la naturaleza y que el hombre sintetiza para investigarlos, usarlos, desarrollar nuevos materiales o aplicaciones, por ejemplo, en medicina nuclear. Hay varias formas para producir nucleídos artificiales: por reactores nucleares, aceleradores de partículas, generadores, etc.

En nuestro país el reactor nuclear de producción de radionucleídos más importante es el RA-3, del Centro Atómico Ezeiza (CAE), Provincia de Buenos Aires, dependiente de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); su producción más importante tiene como destino la medicina nuclear (para fines terapéuticos y de diagnóstico). También fabrica radionucleídos para la industria e investigación.

19.2. Tabla de nucleídos

La *tabla de nucleídos* permite una muy valiosa sistematización de las propiedades de los nucleídos, permitiendo hacer predicciones respecto de ellas. Un modelo muy utilizado es el preparado por el Instituto de Radioquímica de Karlsruhe, de Alemania; en nuestro país este modelo está distribuido por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). En esta tabla el eje de las ordenadas representa el número atómico, Z , y el de las abscisas el número de neutrones; así, cada nucleído queda representado por una casilla cuadrada que surge de las intersecciones de los valores correspondientes de Z y del número de neutrones.

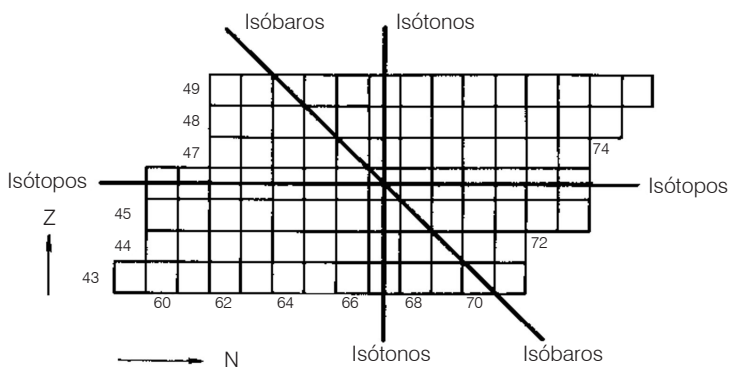
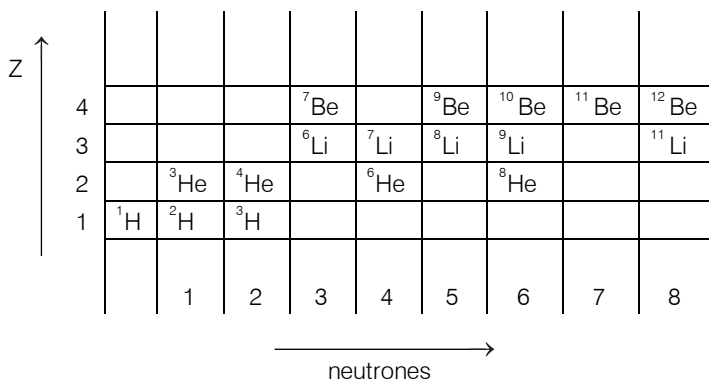


Figura 19.1.a: Esquema de la Tabla de Nucleídos del Instituto de Radioquímica de Karlsruhe.

La Tabla de Nucleídos del Instituto de Radioquímica de Karlsruhe otorga mucha información, por ejemplo:

Los nucleídos que tienen exclusivamente el color negro, se encuentran en la naturaleza, y son estables. Debajo de la notación particular de cada uno de estos nucleídos encontraremos la abundancia isotópica, esto es el porcentaje de cada uno de estos isótopos, que se encuentran en la naturaleza. Esta Tabla está construida siguiendo el esquema que se muestra en la *Figura 19.1a*.

En la *Figura 19.1b* se muestra una pequeña porción de la Tabla de Nucleídos de Karlsruhe. Los colores han sido reemplazados por tonos de grises según la siguiente equivalencia: en la Figura el color negro corresponde con el mismo en la Tabla; el color gris oscuro (siempre debajo del negro) es azul en la Tabla original; el color gris (siempre por encima del negro) corresponde con el rojo en la Tabla, el gris claro (por encima del gris) corresponde al amarillo en la Tabla y el color blanco es el mismo en ambas.

Figura 19.1.b: Porción de la Tabla de Nucleídos del Instituto de Radioquímica de Karlsruhe. Reproducida de Nuklidkarte; W. Seelmann-Eggebert, G. Pfenning, H. Münzel. Institut für Radiochemie. Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe. ISBN: 3872530844 (1974)

Por ejemplo, para el elemento oxígeno se encuentra en la naturaleza la siguiente composición isotópica:

- ^{16}O 99.756% (cada 100.000 átomos, 99.756 son ^{16}O)
- ^{17}O 0.039% (cada 100.000 átomos, 39 son de ^{17}O)
- ^{18}O 0.205% (cada 100.000 átomos, 205 son de ^{18}O)

En este modelo de tabla puede observarse que los nucleídos estables se ubican de manera de formar una franja central, de color negro, denominada zona o *franja de estabilidad*. Por encima de esta franja se encuentran los nucleídos inestables, color rojo, que presentan una relación numérica entre protones y neutrones mayor que la de estabilidad. Por debajo de la zona de estabilidad también se encuentran nucleídos inestables, color azul, con una relación numérica entre protones y neutrones menor que la de estabilidad.

Los nucleídos que además del color negro presentan otro color, son los nucleídos cuasiestables; el color distinto al negro indica que son radiactivos, que se descomponen espontáneamente. Como la transformación es extremadamente lenta, aún no han desaparecido de la naturaleza.

Por ejemplo, el nucleído ^{40}K es el 0.012% de todo el potasio natural y es cuasiestable.

Los nucleídos que no tienen color negro sino otro color (amarillo, azul, rojo, blanco), son inestables, esto es radiactivos y se descomponen espontáneamente, a una velocidad mucho mayor que la correspondiente a los cuasiestables. Como se descomponen más o menos rápidamente no los encontraremos en la naturaleza. Su fuente de aprovisionamiento son los procesos artificiales creados por el hombre para sintetizarlos y aprovechar sus propiedades.

A continuación citaremos algunos ejemplos, todos de gran utilidad en Medicina Nuclear, donde se indican el $t_{1/2}$ que es el tiempo que debe transcurrir para que se descompongan la mitad de los núcleos presentes y el color con que aparecen en la tabla de nucleídos:

nucleído	$t_{1/2}$	color
^{208}Po	2.898 años	amarillo
^{131}I	8 días	azul
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6 horas	blanco
^{13}N	9.96 minutos	rojo

En realidad existen otros modelos de Tablas de Nucleídos. Por ejemplo, podemos formar una Tabla de Nucleídos, con la forma convencional de tabla de valores, consignado, para todos los nucleídos conocidos (ordenados alfabéticamente), los siguientes datos de interés: número atómico, elemento, número de nucleones, abundancia isotópica natural, masa precisa, período de semidesintegración y tipo de transformación radiactiva que presenta. La *Tabla 19.1*, que reconoce la forma recientemente explicada, expresa los datos para algunos nucleídos de interés.

19.3. El fenómeno radiactivo y sus mecanismos

Los núcleos radiactivos, tienen la propiedad de transformarse espontáneamente en otro u otros núcleos. Durante la transformación, desde los núcleos inestables, se emiten radiaciones que llevan energía. Esta energía liberada puede explicarse en función de que en las transformaciones radiactivas siempre hay una disminución de la masa del sistema.

Comparado con las manifestaciones energéticas de los fenómenos químicos, la cantidad de energía liberada en las transformaciones radiactivas es considerablemente mayor; este alto valor de energía hace posible que estas radiaciones nucleares, al interactuar con la materia, produzcan cambios estructurales, como ser excitaciones electrónicas, ionizaciones, rotura de enlaces, etc. Es por ello que, junto a los rayos X y a los rayos cósmicos, estas radiaciones de origen nuclear reciben la denominación de *radiaciones ionizantes* y de allí el alto riesgo que estas radiaciones conllevan para los seres vivos.

En todas las transformaciones radiactivas, al nucleído original se lo denomina *nucleído madre* (y se lo suele representar con la letra X) y al nucleído que aparece se lo denomina *nucleído hija* (y frecuentemente aparece representado por la letra Y). Si este también es radiactivo, desaparecerá gradualmente apareciendo un tercer nucleído que llevará la denominación *nucleído nieta*, y así sucesivamente.

Como ejemplos se pueden señalar los siguientes casos:

- El ^{202}Au es radiactivo, el nucleído madre, se transforma en ^{202}Hg , el nucleído hija; dado que este último es estable no hay nieta.
- El ^{217}Fr es radiactivo (madre), desaparece dejando la hija ^{213}At que es radiactiva y en su transformación da lugar a la aparición de ^{209}Bi , que es la nieta y estable.

Hasta hoy no se ha demostrado que el fenómeno radiactivo pueda modificarse, es decir que no pueden alterarse ni su velocidad, mecanismo de transformación, nucleído producto, etc., mediante modificaciones de variables del sistema comunes como la temperatura, presión, cambio de la valencia del elemento, presencia de campos eléctricos o magnéticos, etc. Concretamente, el fenómeno radiactivo es un fenómeno propio de la calidad del radionucleído de que se trate y totalmente independiente de variables externas.

Z	Elemento	Nucleones	Abundancia isotópica	Masa precisa	$t_{1/2}$	Transformación
1	hidrógeno	1	99.985	1.0078252	--	--
		2	0.0148	2.0141022	--	--
		3	--	3.0160497	12.3 a	β (-)
6	carbono	11	--	11.011432	20.3 m	β (+)
		12	98.892	12.000000	--	--
		13	1.108	13.003354	--	--
		14	--	14.0032419	5730 a	β (-)
9	flúor	18	--	18.000937	109.7 m	β (+)
		19	100	18.998405	--	--
15	fósforo	31	100	30.973765	--	--
		32	--	31.973909	14.3 d	β (-)
19	potasio	39	93.22	38.963710	--	--
		40	0.0118	39.964000	1.26 a	β (-)
		41	6.77	40.961832	--	--
27	cobalto	59	100	58.933189	--	--
		60	--	59.93381	5.26 a	β (-), γ
43	tecnecio	99	--	98.90641	6 h	TI
49	indio	113	--	112.90451	100 m	TI
53	yodo	127	100	126.90447	--	--
		131	--	130.906127	8.05 d	β (-), γ

Tabla 19.1: Tabla de nucleídos.

19.3.1. Mecanismos de transformación radiactiva

Para estudiar los diferentes mecanismos de transformación apelaremos a la siguiente simplificación:

a) Si son radionucleídos de valores muy altos de A , el mecanismo de transformación se denomina *alfa*,

b) Si el nucleído madre está por debajo de la línea de nucleídos estables ocurrirá una transformación radiactiva *beta negativa*,

c) Si el nucleído madre está por encima de la línea de nucleídos estables, ocurrirá una transformación radiactiva *beta positiva* y/o una *captura electrónica*.

d) Si el nucleído madre es un núcleo excitado, puede presentarse una *transición isomérica* y/o el fenómeno de la *conversión interna*.

El gran tamaño de algunos núcleos hace que éstos ganen estabilidad desprendiendo una partícula *alfa* con un dado valor de energía cinética. Las partículas α están formadas por dos protones, como el elemento helio, y dos neutrones: $\alpha = {}^4\text{He}^{2+}$.

Si el nucleído madre (X) emite una partícula α estará perdiendo dos protones y dos neutrones. El nucleído hija (Y), entonces, tiene con respecto a la madre un valor de Z dos unidades menor y un número A cuatro unidades menor.

Expresado en forma general queda:



Como ejemplo concreto se puede mencionar el caso del ${}^{238}_{94} \text{Pu}$ que es un emisor α :



Cuando un radionucleído es emisor de partículas alfa se encontrará, en la tabla de nucleídos del Instituto de Radioquímica de Karlsruhe, en una casilla de color amarillo. ¿Qué posición tiene, en esa tabla, el nucleído hija?

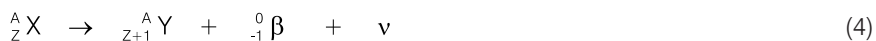
El nucleído hija tiene 2 protones menos y dos neutrones menos que el nucleído madre. De acuerdo a esto la casilla que corresponde al nucleído hija estará dos líneas horizontales más abajo y dos verticales más hacia la izquierda, que la casilla de la madre. Esquemáticamente el proceso se muestra en la *Figura 19.2*.

En la transformación radiactiva beta negativa se emiten partículas *beta negativas*, es decir, electrones de origen nuclear.

El ${}^{32}_{15} \text{P}$ es un radionucleído emisor de partículas beta negativas, β^- , y se transforma en el nucleído hija ${}^{32}_{16} \text{S}$. La ecuación que representa el proceso se puede escribir como sigue:



La ecuación general para este tipo de transformación es:



Como puede verse, el nucleído hija es isóbaro de la madre, esto es, tienen el mismo valor numérico de A. La partícula simbolizada, en la ecuación anterior, por la letra griega ν , representa un *neutrino*, partícula sin carga eléctrica y cuya masa es despreciable.

En la tabla de nucleídos que estamos usando, los emisores beta negativos se encuentran en casillas de color azul, debajo y a la derecha de la línea de nucleídos estables; por lo tanto es lógico pensar entonces que el nucleído hija se encontrará una horizontal más arriba y una vertical más a la izquierda. Dicho de otra manera, nuestro modelo propone que desaparece un neutrón (una vertical a la izquierda), transformándose en un protón (una horizontal hacia arriba), esto es:



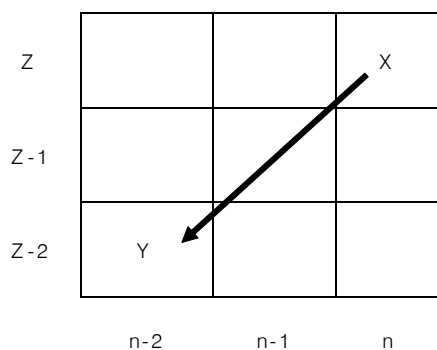
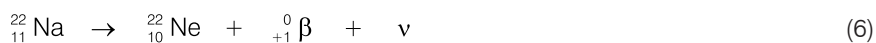


Figura 19.2: Esquema de desintegración por emisión α .

con lo cual explicamos satisfactoriamente, la emisión de partículas beta negativas, el aumento de una unidad en el número Z y la constancia del número A.

¿Cómo vemos la transformación en la tabla de nucleídos? En la tabla se representa esta transformación desplazándonos una casilla, en la diagonal que asciende desde la derecha hacia la izquierda. En forma esquemática se puede representar como se muestra en la *Figura 19.3*.

La partícula *beta positiva*, emitida en una transformación beta positiva, tiene las mismas propiedades que la partícula beta negativa pero con carga contraria; es decir, son electrones positivos, de origen nuclear. A continuación se muestra un ejemplo concreto:



La ecuación general para este tipo de transformación es:



Analizando la ecuación anterior se encuentra que el nucleído hija es isóbaro con la madre.

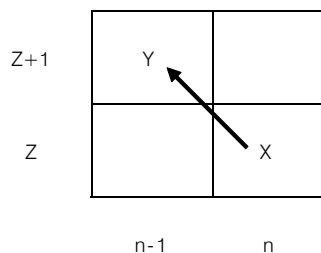
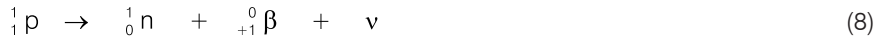


Figura 19.3: Esquema de desintegración por emisión $\beta(-)$.

En la tabla de nucleídos los radionucleídos emisores beta positivos se encuentran en casillas de color rojo. Se ubican arriba y a la izquierda de las casillas negras de los nucleídos estables. Esto nos hace esperar que el nucleído hija de estas transformaciones se encontrará una horizontal por debajo y una vertical a la derecha de su nucleído madre.

El modelo que se propone acepta que desaparece un protón (descendemos una horizontal), transformándose en un neutrón (una vertical hacia la derecha), esto es:



lo que explica correctamente la emisión de partículas beta positivas, la disminución del número Z en una unidad y la conservación del número A. ¿Cómo se observa la transformación beta positiva en la tabla de nucleídos? Según lo que hemos visto será desplazándonos una casilla en la diagonal que baja de izquierda a derecha. Esquemáticamente puede representarse como se muestra en la *Figura 19.4*.

Continuando en la zona roja de la tabla de nucleídos se puede observar otro tipo de transformación denominada *captura electrónica*. Esta transformación puede ocurrir, al igual que la anterior, cuando se necesita un corrimiento de una horizontal hacia abajo y una vertical hacia la derecha, es decir, cuando debemos hacer desaparecer un protón y transformarlo en un neutrón.

Por ejemplo:



Para este tipo de transformación se propone que un protón desaparece capturando un electrón orbital, de allí la denominación *captura electrónica orbital*, CEO, transformándose en un neutrón. La siguiente ecuación general representa dichos cambios:



Como la caída, y posterior desaparición de un electrón, especialmente del nivel 1, crea un hueco en la configuración electrónica orbital, habrá un reordenamiento electrónico en cascada lo que originará la emisión de fotones X y otros de menor energía, característicos del elemento producido en la captura electrónica. También puede ocurrir que la energía del fenómeno en lugar de ser emitida como fotón X se emplee para arrancar un electrón del mismo átomo; este recibe la denominación de *electrón Auger*. Ambas manifestaciones compiten entre sí pero la liberación de electrones Auger es menos probable cuanto mayor es el número atómico del elemento producido en la transformación.

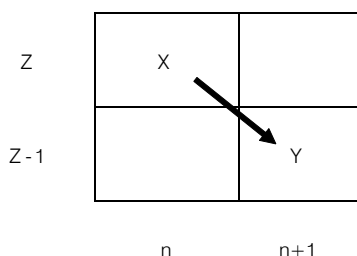


Figura 19.4: Esquema de desintegración por emisión $\beta(+)$.

El fenómeno de captura electrónica es energéticamente menos exigente que el de transformación beta positiva. Por ello, en la mayoría de las oportunidades la transformación por captura electrónica ocurre sola, en otras aparecen juntas, beta positiva y captura electrónica y en pocos casos sólo ocurre beta positiva.

En todos estos casos, el corrimiento de casilla en la Tabla de Nucleidos es igual que para la desintegración beta positiva.

Otro tipo de transformación se origina cuando un núcleo posee mayor energía que la que corresponde a su estado fundamental, en este caso decimos que el núcleo se encuentra en *estado excitado*. En los casos en los que la transformación de los núcleos en estado excitado sea lo suficientemente prolongada para poder medirla, el estado excitado recibe la denominación de *estado metaestable*, *m*, o *isómero*.

La pérdida de la energía en exceso lleva al núcleo al estado fundamental. Esta pérdida de energía puede ocurrir de dos formas alternativas, que compiten entre sí:

- Transición isomérica, liberándose fotones gama
- Conversión interna, liberándose fotones X y electrones Auger.

En ambos casos el nucleido hija tiene una configuración estable, con los mismos valores de Z y de A que el nucleido madre.

La *transición isomérica* está representada en la Tabla de Nucleidos por zonas de color blanco. Por ejemplo, en la casilla azul correspondiente al ^{99}Tc encontramos un sector blanco; esto nos informa de la existencia del isómero ^{99m}Tc , el que emitirá fotones gama para transformarse en el nucleido hija ^{99}Tc según la reacción siguiente:



con el mismo valor de Z (43) y A (99), es decir madre e hija en la misma casilla.

El fenómeno, que compete con la liberación de fotones gama de desexcitación, es la conversión interna. En estos casos, el núcleo excitado interactúa directamente con un electrón orbital, muy probablemente del nivel 1, le transfiere toda la energía en exceso

y lo expulsa del átomo; estos *electrones de conversión interna* son monoenergéticos y llevan una energía igual a la de desexcitación nuclear menos su energía de unión en el nivel orbital al que pertenecían.

Finalmente, existen otras formas de desintegración radiactiva, a saber, fisión espontánea, emisión de protones, emisión de neutrones, etc. Los lectores que deseen o necesiten un panorama más completo puede consultar el tema en la obra "Introducción a la Tecnología Nuclear", del autor Rafael Rodríguez Pasqués, de la Editorial EUDEBA.

19.4. Familias radiactivas naturales

Se conocen tres familias radiactivas naturales, esto es, series de radionucleídos cuyas hijas, nietas, bisnietas, etc., son radiactivas, quedando todas ligadas por una secuencia ordenada. Cada familia comienza por un nucleído cuasiestable natural y termina en un nucleído estable.

Como es de prever, como el primer miembro de la familia está en la naturaleza, todos los miembros de la familia también lo están, explicando así la presencia de radiactividad en los materiales y medios naturales. Como ya se dijo, uno de los miembros de estas familias es el gas radiactivo radón, que emana de las rocas, silicatos, etc. y otros medios naturales.

- La familia del uranio, comienza en el ^{238}U y termina en el ^{206}Pb , que es estable.
- La familia del actinio comienza con el ^{235}U y termina en el ^{207}Pb , que es estable.
- La familia del torio comienza con el ^{232}Th y termina en el ^{208}Pb , que es estable.

Como se deducirá en la próxima sección, suponiendo que la tierra se haya formado hace $4.5 \cdot 10^9$ años, los núcleos de ^{232}Th presentes en la actualidad representan el 80% de los originales. Para el ^{238}U , los núcleos actuales constituyen el 50% de los iniciales y para el ^{235}U representan solamente el 1% de los originales. Estos datos nos ayudan a interpretar los valores de abundancia isotópica de estos dos nucleídos cuasiestables del elemento uranio: ^{238}U 99.276% y ^{235}U 0.7196%.

En las *Figuras 19.5, 19.6 y 19.7* se muestran las cadenas de desintegración que constituyen las familias naturales.

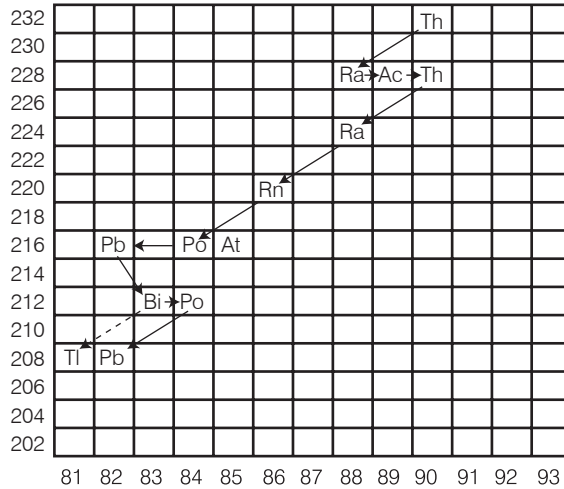


Figura 19.5: Familia natural del uranio que comienza con el ^{238}U y termina en el ^{206}Pb .

19.5. Actividad de las fuentes radiactivas

Una sustancia o especie química radiactiva emite, espontáneamente, partículas (alfa, beta) y/o fotones gama dotados de altos valores de energía. Mediante equipos adecuados, podemos medir la intensidad del fenómeno de emisión de esas partículas; por ejemplo, podemos contar el número de partículas o fotones, emitidos por la fuente, cada segundo. Estas mediciones son una medida indirecta de la *actividad*, A , del fenómeno radiactivo de la sustancia radiactiva.

La actividad de una muestra radiactiva es la cantidad de núcleos que desintegran cada segundo en la muestra y en términos matemáticos se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = - \frac{dN}{dt} \quad (12)$$

La unidad de la actividad, en el Sistema Internacional de Unidades es el *becquerel* (Bq). Concretamente la actividad de una muestra radioactiva es 1 Bq cuando en ella, en ese instante, se desintegra un núcleo cada segundo, una desintegración (d) cada segundo (s).

$$1 \text{ Bq} = 1 \frac{\text{núcleo}}{\text{s}} = 1 \frac{\text{d}}{\text{s}} \quad (13)$$

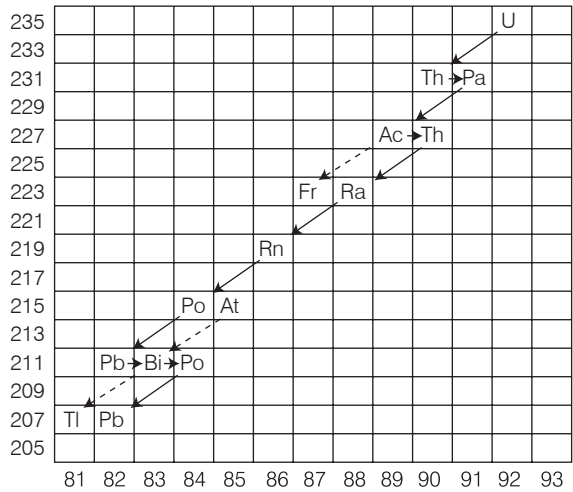


Figura 19.6: Familia natural del actino que comienza con el ^{235}U y termina en el ^{207}Pb .

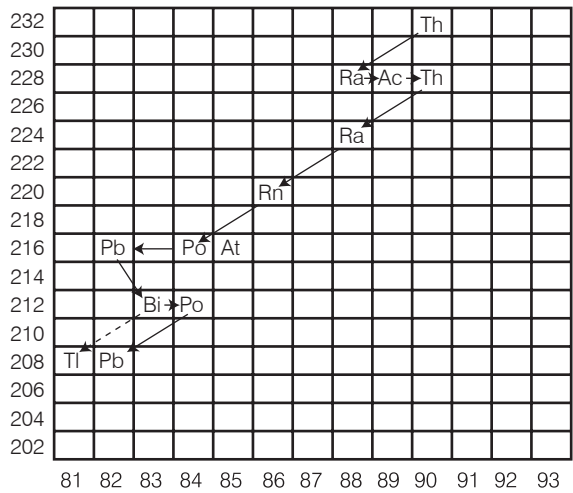


Figura 19.7: Familia natural del torio que comienza en el ^{232}Th y termina en el ^{208}Pb .

Anteriormente la unidad de actividad era el *curie* (Ci). En las tablas de constantes puede encontrarse que 1 Ci equivale a $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq.

Como la radiactividad es un fenómeno natural, los medios o sistemas naturales son radiactivos y como ejemplo se muestran a continuación las actividades de algunos sistemas naturales:

Aplicando los valores numéricos a la ecuación 14 se obtiene:

$$A = \lambda N = 0.00361 \text{ h}^{-1} 9.202 \cdot 10^{18} \text{ núcleos} = 3.322 \cdot 10^{16} \text{ núcleos / h}$$

esto quiere decir que en la muestra están desintegrando $3.322 \cdot 10^{16}$ núcleos cada hora, esto es, hay $3.322 \cdot 10^{16}$ desintegraciones cada hora, o lo que es lo mismo $3.322 \cdot 10^{16}$ d/h. Como una hora tiene 3.600 segundos:

$$\begin{aligned} 3.600 \text{ s} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad 3.322 \cdot 10^{16} \text{ desintegraciones} \\ 1 \text{ s} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad x = 9.228 \cdot 10^{12} \text{ desintegraciones} \\ & \quad \quad \quad = \mathbf{9.228 \cdot 10^{12} \text{ Bq.}} \end{aligned}$$

A continuación calculemos la actividad, expresada en Bq y Ci, de una muestra natural constituida por 100 g del elemento potasio. Utilizaremos como datos: la masa atómica del elemento potasio 39.098 uma; la abundancia isotópica del radionucleído natural del elemento, ^{40}K , 0.012%; la masa precisa del ^{40}K 39.9640 uma y $\lambda = 6.279 \cdot 10^{-14} \text{ h}^{-1}$.

Al igual que en el cálculo anterior nuestro problema es conocer cuántos núcleos de ^{40}K se encuentran en los 100 g del elemento potasio, en su forma natural, esto es, con la presencia de los nucleídos ^{39}K , ^{40}K y ^{41}K . De los tres, solamente el 40 es el radiactivo.

$$\begin{aligned} 39.098 \text{ g de elemento K} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad 6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos potasio} \\ 100 \text{ g de elemento K} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad x = 100 \text{ g} \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos} / 39.098 \text{ g} \\ & \quad \quad \quad = 1.541 \cdot 10^{24} \text{ átomos de potasio} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 100 \text{ átomos potasio} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad 0.012 \text{ átomos } ^{40}\text{K} \\ 1.541 \cdot 10^{24} \text{ átomos} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad x = 1.849 \cdot 10^{20} \text{ átomos de } ^{40}\text{K} \end{aligned}$$

La actividad resultante está dada por:

$$A = 6.279 \cdot 10^{-14} \text{ h}^{-1} 1.849 \cdot 10^{20} \text{ núcleos} = 1.161 \cdot 10^7 \text{ núcleos / h}$$

y por segundo resulta:

$$\begin{aligned} 3.600 \text{ segundos} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad 1.161 \cdot 10^7 \text{ núcleos} \\ 1 \text{ segundo} & \quad \frac{\quad}{\quad} \quad x = 1 \text{ s} \times 1.161 \cdot 10^7 / 3600 \text{ s} \\ & \quad \quad \quad = 3.225 \text{ d/s} \end{aligned}$$

Este resultado nos muestra que cada 100 g de elemento potasio, presente en cualquier sistema natural (animal, vegetal o mineral) habrá, debido a la presencia de este elemento, una actividad de 3.225 Bq, o lo que es lo mismo, $8.716 \cdot 10^{-8} \text{ Ci}$, es decir, apenas $871.6 \mu\text{Ci}$.

Según la ley fundamental del fenómeno radiactivo, la actividad de una muestra radiactiva es directamente proporcional a la cantidad de núcleos radiactivos presentes.

Como los núcleos van desapareciendo espontáneamente, es cada vez menor la cantidad de núcleos radiactivos presentes y, consecuentemente, con el correr del tiempo la muestra tiene cada vez menor actividad.

El *período de semidesintegración*, T , de un radionucleído es el tiempo en el que el número de núcleos radiactivos disminuye a la mitad y, por consecuencia, es el tiempo en el que la actividad de la muestra radiactiva disminuye a la mitad.

Transcurrido un tiempo igual a un período de semidesintegración la actividad se reduce a la mitad (50% o 0.5 de la inicial), si el tiempo transcurrido es igual a dos períodos la actividad se reduce a la mitad de la mitad, esto es a la cuarta parte (25% o 0.25 de la inicial), en tres períodos la reducción alcanza a la octava parte (12.5% o 0.125 de la inicial), en cuatro períodos a la dieciseisavos partes (6.25% o 0.0625 de la original) y así sucesivamente. Resumiendo, el número de núcleos radiactivos de una muestra y por lo tanto su actividad, declinan en el tiempo en forma exponencial.

Existen extensas tablas donde se registran los valores de los períodos de semidesintegración de los radionucleídos. Cada radionucleído posee su propio valor para el período de semidesintegración y este valor no es afectado por cambios externos, como campos eléctricos o magnéticos, ni la temperatura, ni presión, cambios de valencia del elemento, etc.

Se conocen radionucleídos con valores muy altos de período de semidesintegración; son los que denominamos cuasiestables, cuyos períodos de semidesintegración son del orden de 10^8 años, o más. Es evidente que estos radionucleídos se desintegran muy lentamente. Por ejemplo, el ^{232}Th presenta un período de semidesintegración de $1.450 \cdot 10^{10}$ años; lo que muestra que deben pasar muchos siglos para que desaparezcan la mitad de sus núcleos y su actividad decaiga a la mitad.

En oposición a estos radionucleídos hay otros que presentan períodos de semidesintegración muy pequeños, es decir, radionucleídos que se desintegran rápidamente. Por ejemplo, se puede mencionar el caso del ^{20}Na cuyo período es de 446 ms, es decir que, con sólo pasar un lapso muy corto de tiempo, 446 milésimas de segundo, la actividad de la muestra decae a la mitad.

Como el proceso de desintegración radiactiva es de primer orden (*Capítulo 17*) se puede escribir:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (15)$$

Reordenando esta expresión se obtiene:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad (16)$$

Integrando la expresión 16 entre los tiempos 0, inicial, y un tiempo, t , cualquiera y para los cuales hay, respectivamente, N_0 y N núcleos radiactivos, resulta:

$$N = N_0 e^{-0.693 t/T} \quad (17)$$

Dada la proporcionalidad directa entre el número de núcleos radiactivos de la muestra y la actividad, (ecuación 14), para ésta la expresión tiene la misma forma:

$$A = A_0 e^{-0.693 t/T} \quad (18)$$

En las ecuaciones 17 y 18 t es el tiempo que ha transcurrido entre dos momentos de la historia de la fuente radiactiva; N_0 es el número de núcleos radiactivos presentes en un tiempo t más atrás; N es el número de núcleos radiactivos en un tiempo t más adelante; A_0 es la actividad de la muestra un tiempo t más atrás; A es la actividad de la muestra un tiempo t más adelante y T el período de semidesintegración del radionucleído.

Las Figuras 19.8 y 19.9 muestran, respectivamente, la variación del número de núcleos radiactivos y la actividad de la fuente, en función del tiempo tomando como ejemplo una muestra de 2 mg de ^{131}I cuyo $T = 277.00831$ horas. Ambas figuras muestran la misma curva para las dos cantidades representadas, N y A , pues su dependencia con el tiempo es la misma tal como se deduce de las ecuaciones 17 y 18. La única diferencia entre ambos gráficos es que en el que representa la actividad en función del tiempo, el tiempo ha sido expresado como múltiplo del período de semidesintegración del isótopo considerado en el ejemplo.

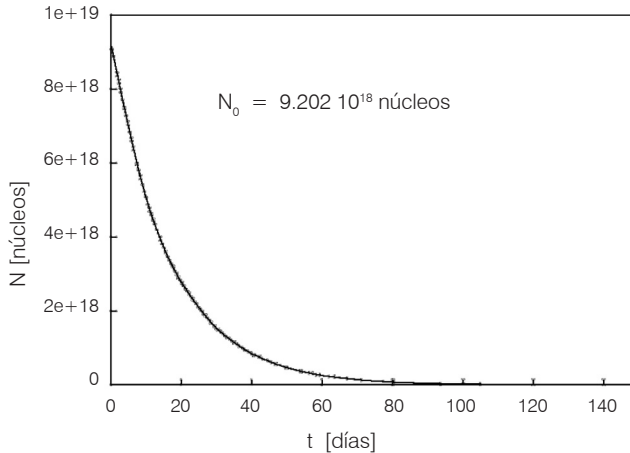


Figura 19.8: Variación del número de nucleídos presentes en función del tiempo.

Tomando logaritmos en ambos miembros de las ecuaciones 17 y 18 se obtienen las ecuaciones 19 y 20 que muestran una dependencia lineal con el tiempo para los logaritmos del número de nucleídos y de la actividad.

$$\ln N = \ln N_0 - \lambda t \quad (19)$$

$$\ln A = \ln A_0 - \lambda t \quad (20)$$

Las Figuras 19.10 y 19.11 muestran los gráficos de las ecuaciones 19 y 20 utilizando los mismos datos de las Figuras 19.8 y 19.9.

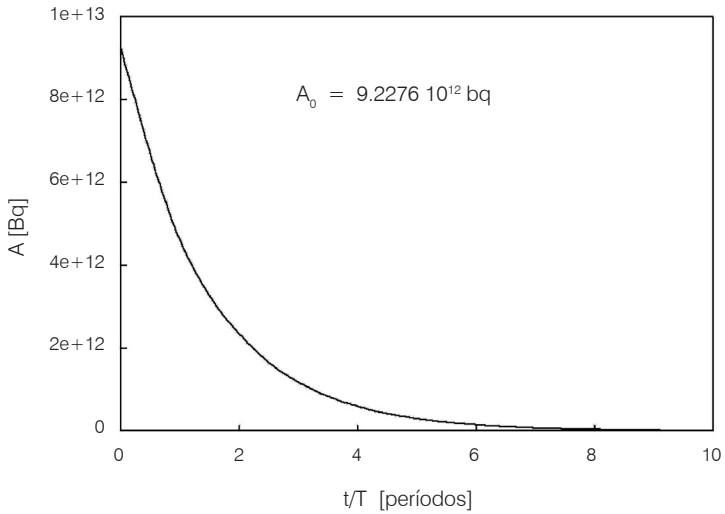


Figura 19.9: Decaimiento de la actividad en función del tiempo expresado como períodos de semidesintegración.

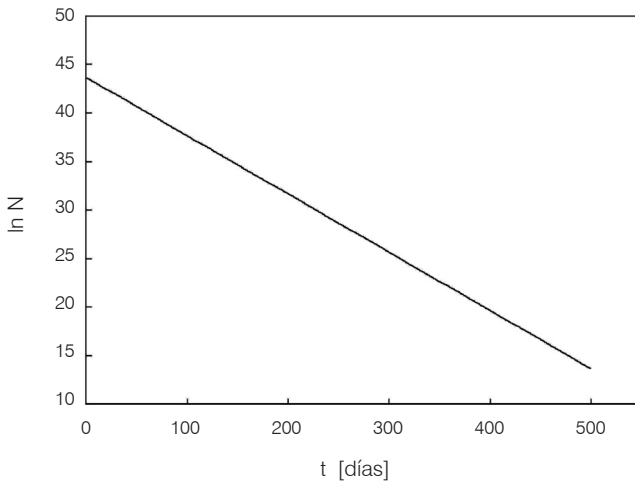


Figura 19.10: Representación del logaritmo del número de núcleos radiactivos en función del tiempo.

De las pendientes de las rectas obtenidas en las Figuras 19.10 y 19.11 se puede obtener el valor de la constante de desintegración del radionucleído.

Ahora estamos en condiciones de calcular para una fuente, de $T = 2$ h, que en este momento tiene una actividad de 2100 Bq. ¿Cuánto será la actividad de la fuente 8 horas más tarde?

Empleando la ecuación 18 y reemplazando los valores numéricos correspondientes se obtiene:

$$A = 2100 \text{ Bq} \cdot 0.06250 = 131.25 \text{ Bq}$$

Para una fuente radiactiva natural, que apareció con el origen del universo y que tiene actualmente una actividad de 2 Bq. ¿Qué valor de actividad tenía esa muestra radiactiva hace $1 \cdot 10^{10}$ años atrás? Para el cálculo suponga que se trata de un radionucleído cuasiestable con un valor $T = 5 \cdot 10^9$ años.

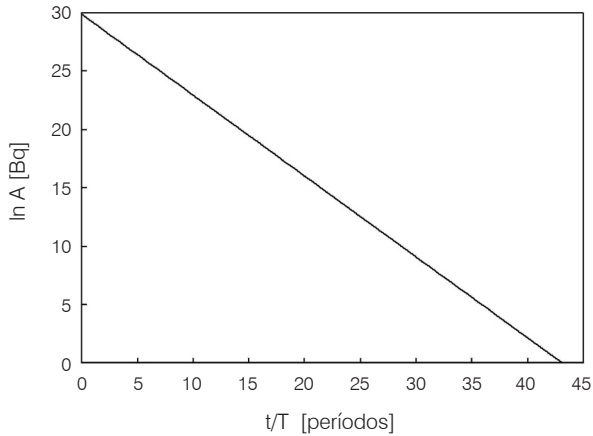


Figura 19.11: Representación del logaritmo de la actividad en función del tiempo.

Contrariamente al cálculo que hicimos antes, lo que nosotros conocemos es la actividad actual, concretamente 2 Bq y deseamos saber la actividad original, la que tenía hace $1 \cdot 10^{10}$ años atrás. Este es un cálculo hacia atrás en el tiempo; en el problema anterior calculábamos la actividad de la muestra mas adelante en el tiempo.

En los cálculos que van atrás en el tiempo el valor A es el valor actual, en este caso 2 Bq; el valor A_0 es el valor que tenía la actividad hace tiempo atrás, en este caso la incógnita. Utilizando la ecuación 18 y despejando en ella el valor de A_0 se obtiene:

$$2 \text{ Bq} = A_0 \cdot 0.2500 \quad A_0 = 2 \text{ Bq} / 0.2500 = 8 \text{ Bq}$$

esto significa que la fuente radiactiva que ahora tiene una actividad de 2 Bq, hace 10^{10} años atrás tenía una actividad de 8 Bq, esto es el cuádruple.

La aplicación de estos conceptos nos permite conocer más acerca de la actividad de las familias radiactivas naturales. En la *Tabla 19.3* se encuentran los datos para las madres de las familias radiactivas naturales, sus períodos de semidesintegración, el número de períodos que han transcurrido desde la formación de la tierra (suponiendo una edad de 4500 millones de años) y el valor de la función exponencial negativa:

Madre	Período [años]	t/T	$e^{-\lambda t}$
^{232}Th	$1.4 \cdot 10^{10}$	0.32	0.80
^{238}U	$4.51 \cdot 10^9$	1.00	0.50
^{235}U	$7.1 \cdot 10^8$	6.34	0.01
^{237}Np	$2.2 \cdot 10^6$	2045	0

Tabla 19.3: Períodos de semidesintegración de los radionucleídos madre de las familias radiactivas naturales.

Para la primera no ha pasado aún ni un período; la actividad de la madre de esta familia y el número de sus núcleos es el 80% de la cantidad original. El número de núcleos de ^{238}U que actualmente existen es el 50% de los originales; en cambio, en el caso de ^{235}U los núcleos actualmente presentes son solamente un 1% de la cantidad que había al formarse la tierra. Dada la gran cantidad de períodos transcurridos para el ^{237}Np su familia radiactiva natural ha desaparecido.

19.6. Interacción de las radiaciones nucleares con la materia

Es necesario conocer las propiedades de las radiaciones nucleares y sus interacciones con la materia para poder comprender una serie de fenómenos, entre los que se pueden mencionar:

- La detección y medición de las fuentes radiactivas.
- Las aplicaciones científicas, tecnológicas y utilitarias para la sociedad.
- Las precauciones, normas de seguridad y de protección radiológica que deberemos observar para disminuir el riesgo de producir efectos nocivos para los seres vivos.
- Las bases para la formación de opinión consciente y no meramente emocional, respecto de los riesgos y beneficios que implica la temática nuclear.

Las radiaciones nucleares se propagan en el vacío en línea recta, sin embargo, no ocurre necesariamente lo mismo cuando las radiaciones penetran la materia; en este caso la trayectoria y las formas de interacción dependerán del tipo de radiación.

Sin importar que se trate de partículas o fotones gama, las radiaciones nucleares poseen tanta energía que penetran la materia e interactúan con ella. Si bien las formas de interacción de las partículas alfa no son iguales que para las partículas beta, y lo mismo pasa con los fotones, todas las radiaciones nucleares interactúan a través de dos mecanismos básicos:

- *Ionización*: la radiación separa electrones de los átomos, moléculas o iones que componen la materia con la que interactúa; por esta razón las radiaciones nucleares reciben la denominación de *radiaciones ionizantes*.
- *Excitación*: la radiación excita electrones, en este caso su energía no es suficiente para separarlos de los átomos, moléculas o iones que forman la materia con la que interactúa.

Las partículas alfa, al ser lentas y con alta carga eléctrica interactúan fuertemente en el medio, provocando gran cantidad de ionizaciones en sus cortas trayectorias. De hecho, estas radiaciones producen muchos efectos por unidad de recorrido y, para los seres vivos, son muy perjudiciales. En el otro extremo se ubican los fotones gama que al poseer alta velocidad y no tener carga eléctrica interactúan mucho menos con la materia en sus recorridos por el interior de ésta.

Las partículas alfa y beta, a medida que van moviéndose en el medio material, pierden energía de modo que, a un dado espesor atravesado, la partícula queda sin energía y se detiene en ese medio material siendo, siendo finalmente absorbida por la materia. La absorción de estas partículas, aún en el aire, es importante lo que explica que tengan *alcances* reducidos.

Los fotones gama interactúan muy débilmente con la materia; esto hace que atraviesen grandes espesores de materiales, hecho que les otorga una alta peligrosidad. Por ejemplo, en los medios poco densos, como el aire, las interacciones son tan escasas que el proceso se asemeja a la propagación de los fotones en el vacío. A diferencia de lo que ocurre con las partículas alfa y beta, los fotones gama que interactúan con la materia desaparecen en el mismo momento de la interacción. Dicho de otra forma, fotón gama que interactúa, fotón gama que desaparece.

Como la interacción de los fotones con la materia es escasa, es altamente improbable que todos los fotones que ingresan a un material desaparezcan. Existe una relación matemática que vincula el número de fotones gama incidente, con el espesor del material y el número de fotones gama emergente. El número de fotones emergentes y el espesor del material están vinculados a través de una relación exponencial negativa del espesor. Llegamos así a la conclusión de que, si bien, al aumentar el espesor del material el número de fotones emergentes es cada vez menor, nunca lograremos que este número sea cero ya que para lograr esto necesitaríamos un espesor infinito. En la *Tabla 19.4* se comparan las capacidades relativas de penetración de los distintos tipos de radiaciones y la forma de detenerlas. Las diferencias encontradas se explican mediante el análisis realizado antes respecto a las interacciones que experimentan cada una de las radiaciones con la materia a medida que la atraviesan.

Radiación	Poder de penetración relativo	Blindaje requerido
α	1	papel, piel
β	100	3 mm de aluminio
γ	10000	concreto, plomo

Tabla 19.4: Blindajes requeridos para radiaciones α , β y γ .

Los *fotones X*, si bien no tienen origen nuclear, poseen energías similares a los fotones γ y por lo tanto interactúan con la materia de la misma manera.

19.7. Efectos biológicos de las radiaciones nucleares

La exposición de los seres vivos a los materiales radiactivos siempre significa un riesgo. Para que este riesgo sea mínimo, las personas que trabajan con radionucleídos deben, en primer lugar conocer y comprender el fenómeno radiactivo, sus leyes, detección y peligros potenciales; a todo esto se suma el conocimiento y aplicación de normas de trabajo con materiales radiactivos muy estrictas. Todo esto, obviamente, para evitar accidentes que afecten al operador y un número indeterminado de personas debido a la contaminación resultante.

Lo que hoy sabemos del tema se debe, en gran medida, al estudio de los efectos provocados a las personas y otros seres vivos en las explosiones nucleares de Hiroshima y Nagasaki (1945). En ese mismo sentido, los estudios que aún se hacen sobre las víctimas de la catástrofe de los reactores nucleares de Chernobyl (1986), contribuyen a aumentar el conocimiento disponible sobre los efectos de las radiaciones nucleares en los seres vivos.

Realizando una simplificación muy grande es posible decir que, cuando la radiación nuclear interactúa con una célula lo más probable es que lo haga con una molécula de agua (por ser la especie más abundante en la célula) a la que le arrancará un electrón. Este proceso puede representarse mediante la siguiente reacción:



Esta reacción desencadena otras reacciones como:



por las que aparecen, entre otras especies, peróxido de hidrógeno y su anión HO_2^- , que es fuertemente oxidante, y el radical OH que es altamente peligroso. Muy rápidamente los radicales formados, por ser muy reactivos interactúan entre sí y con otras moléculas

presentes produciendo reacciones entre moléculas biológicamente activas o generando especies que alteran o interrumpen los ciclos bioquímicos. Estas alteraciones se manifestarán, tarde o temprano, bajo la forma de destrucción celular, carcinogénesis o enfermedades debidas a alteraciones genéticas. Los efectos sobre los especies vivas aparecen como consecuencia de una irradiación por exposición directa al material radiactivo ya se trate de una fuente masiva de radiación o que la misma esté diluida en otro medio, aire, agua o alimentos, como contaminante. La *dosis de radiación absorbida* es la energía dejada en la muestra cuando ésta es expuesta a la radiación. Durante mucho tiempo la unidad utilizada para informar la dosis de radiación fue el *rad*, término derivado de las iniciales en inglés para *radiation absorbed dose*. Actualmente se emplea la unidad *Gray* (Gy), que corresponde a la absorción de un Joule (1 J) por cada kilogramo de materia. De acuerdo a las definiciones presentadas $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$. Si la radiación fuese absorbida en forma uniforme por todo el cuerpo, una dosis de 0.01 Gy correspondería a que una persona de 65 kg de peso absorbería un total de 0.65 J. Esta es la misma cantidad de energía transferida en la piel por una gota, de unos 2 mg, de agua hirviendo. Sin embargo los efectos de la radiación son mayores pues la gota se dispersa sobre la piel aumentando el área afectada, en cambio la radiación ejerce sus efectos en forma mucho más localizada.

Se debe tener presente que, para una dada dosis de radiación absorbida, las distintas calidades de radiación pueden provocar daños diferentes. El *factor de cualidad*, Q, valora o pondera el daño potencial que el tipo de radiación usado puede llegar a producir sobre un dado material; cuanto mayor sea el daño posible mayor será el factor de cualidad. Se han asignado para este factor los siguientes valores:

Radiación	Valor del factor de cualidad, Q
X, gama, beta	1
neutrones lentos	2.3
neutrones rápidos	10
protones	10
alfa	20

La *dosis equivalente*, H, es la dosis de radiación ponderada de acuerdo al daño potencial que la radiación absorbida puede llegar a producir. Su valor se calcula multiplicando la dosis absorbida, D, por el factor Q y su unidad es el *Sievert*, Sv.

$$H = D Q$$

La absorción de 1Gy de fotones gama causará, sobre el mismo material, aproximadamente los mismos efectos que la absorción de 1 Gy de radiación beta dado que ambas dosis de radiación producen 1 Sv de dosis equivalente. Contrariamente la ab-

sorción de 1 Gy de radiación alfa produce una dosis equivalente de 20 Sv, esto es un efecto potencial 20 veces mayor que para fotones y beta.

Para tener un panorama completo del tema también se debe tener en cuenta que un dado valor de dosis equivalente puede provocar diferentes efectos o daños según el tejido vivo en donde la radiación se ha absorbido. Determinados tejidos son más vulnerables que otros a las radiaciones nucleares: por ejemplo, una dada dosis equivalente producirá una enfermedad maligna más probablemente en pulmón que en la glándula tiroides. Al tener esto en cuenta se asigna a cada tejido u órgano un *factor de ponderación de riesgo*, FP. A continuación se presentan los valores de FP recomendados por la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP):

Organo	FP
Gónadas	0.25
Mamas	0.15
Médula ósea	0.12
Pulmón	0.12
Tiroides	0.03
Hueso	0.03
Resto	0.30

La *dosis equivalente efectiva*, HE, es una medida del daño potencial teniendo en cuenta la sensibilidad del órgano o tejido a la radiación. Su valor se calcula multiplicando la dosis equivalente por el factor recientemente mencionado. Así entonces:

$$HE = D Q FP$$

Teniendo en cuenta estas definiciones queda claro porqué razón a las gónadas y mamas se las considera tejidos radiosensibles.

De acuerdo a un informe del año 1988, del Comité Científico de las Naciones Unidas sobre los Efectos de la Radiación Atómica, en promedio, la dosis de radiación ionizante recibida por año por cada habitante europeo es de 3.5 mSv; de esta cantidad, 2.4 mSv corresponden a exposición natural y 1.1 mSv a la artificial. Los 2.4 mSv naturales corresponden a las radiaciones cósmicas, a los elementos radiactivos del suelo, al radionucleído ^{40}K y a los incorporados en la alimentación y en la respiración (^{222}Rn). Los 1.1 mSv de origen artificial corresponden a 1mSv de exámenes médicos, fundamentalmente rayos X, y del resto 0.02 mSv (0.57 % del total) corresponden a energía nuclear.

No existe ningún peligro por la denominada radiación de fondo (*background radiation*) que siempre está presente y ha estado en la tierra desde su origen. El peligro real aparece cuando somos expuestos a fuentes masivas de radiación (explosiones nucleares, graves accidentes de reactores nucleares, etc.).

19.8. Aplicaciones

Así como influyó y modificó a la mayoría de las ciencias, las aplicaciones del fenómeno radiactivo ha influenciado drásticamente en la vida presente y futura de la humanidad. Esto se debe a la gran cantidad de aplicaciones útiles conocidas y otras que se están desarrollando de este fenómeno; sin olvidar los peligros reales originados en la existencia de las armas nucleares que las naciones han fabricado a lo largo del tiempo.

Entre las aplicaciones positivas de la radiactividad se pueden mencionar las siguientes:

- Radiaciones nucleares: En estas aplicaciones, la interacción de las radiaciones nucleares con la materia produce efectos deseables. Como ejemplos se pueden citar las siguientes: esterilización del material médico-quirúrgico, preservación del patrimonio histórico-cultural de la humanidad, fabricación de materiales con propiedades adecuadas, control de piezas metálicas o cerámicas o soldaduras, determinación de alturas de nieve en la alta montaña, control automático de espesores en un tren de laminación, regulación automática del nivel de líquido dentro de un tanque de almacenamiento, radioterapia, conservación de alimentos por irradiación.

- Aplicaciones en las que un radionucleído está incorporado al sistema: La radiación emitida actúa de verdadero indicador y permite la medición. Son ejemplos de ellas: determinación del volumen del sistema en el que se encuentra el radionucleído, seguimiento de los movimientos de un fluido dentro del sistema, determinación de tiempos de permanencia del fluido en un reactor químico, detección de roturas de cañerías enterradas (gasoductos, oleoductos) y fugas de material, aplicaciones a la biología y la medicina (metabolismo de una sustancia, su órgano crítico, la morfología de éste, la vía y ritmo de concentración y excreción, presencia de tumores, la fisiología glandular, la acción de medicamentos), pinturas luminiscentes, medida del desgaste de piezas sometidas a fricción o a ataque químico, determinación de la edad de fósiles, revelados de cromatogramas, aplicaciones a la química analítica.

- Aplicaciones de aprovechamiento de la energía nuclear: en éstas la energía nuclear se transforma en energía eléctrica (reactores de potencia), para el uso de la población, o bien, para la industria. También entran en esta categoría los reactores utilizados para la producción de radioisótopos de uso industrial y medicinal.

El estudio completo de estas aplicaciones está fuera del alcance de este libro. Nos limitaremos solamente a comentar algunas de ellas.

19.8.1. Aplicaciones de las radiaciones nucleares

- Esterilización del material médico-quirúrgico

¿Quién no se inyectó alguna vez un medicamento con una jeringa plástica descartable esterilizada por radiación gama? A partir de la acción de las radiaciones ionizantes sobre la materia y de sus acciones sobre las células vivas, la radiación destruye en frío todos los hongos, bacterias y virus, presentes en el material.

Es imposible esterilizar un catéter de polietileno o una jeringa plástica en caliente (en un autoclave o con agua hirviendo) y, hoy en día es impensable usar jeringas de vidrio aunque hayan sido esterilizadas con agua hirviendo o con alcohol debido al elevado riesgo de contagio de hepatitis u otras peligrosas enfermedades.

- Obtención de radiografías de piezas o soldaduras por irradiación gama

Este ensayo no destructivo permite reconocer la existencia de fallas internas de piezas cerámicas o metálicas, como por ejemplo, fisuras, poros, espacios vacíos; la existencia de estas imperfecciones hace al material tecnológicamente menos valioso, o bien, no apto, dado que existe el riesgo que la pieza se rompa o fracase durante el funcionamiento.

Esta técnica consiste en usar una fuente de irradiación gama sobre la pieza a investigar y una placa fotográfica adecuada la que, a la manera de una radiografía convencional, se revela y se analiza por un especialista. Las fuentes radiactivas que se usan son emisoras de radiación γ de alta energía, como por ejemplo el ^{137}Cs o ^{60}Co o ^{192}Ir ; la gammagrafía industrial se ha constituido en un método obligatorio de control de calidad de la producción industrial en muchas áreas de la tecnología.

- Control automático de espesores de laminados

El control automático y continuo del espesor en un tren de laminación se hace también con una fuente radiactiva y un detector. Entre ambos se va moviendo el laminado producido. De acuerdo al material de que se trate, papel, cartón, laminado de hierro, chapas, aceros, flejes, telas plásticas, etc. y a los requerimientos particulares de fabricación, el laminado deberá tener un espesor comprendido entre un máximo y un mínimo. Si el tren de laminación está produciendo un espesor mayor que el requerido, llegará al detector una intensidad de radiación menor y la actividad registrada será menor; en estos casos, un servomecanismo del equipo achica la rendija que hay entre los rodillos de laminación y, automáticamente, el espesor pasa a ser el deseado.

Para regulación de espesores de materiales como el papel o telas plásticas se usan fuentes radiactivas de emisión beta negativa, como el ^{14}C , mientras que para materiales, metálicos se emplean fuentes de radiación gama, como el ^{137}Cs .

- Radioterapia

Las radiaciones nucleares se han mostrado eficaces para destruir preferentemente células tumorales. En general se la emplea asociada a la quimioterapia y/o a la cirugía. Las radiaciones pueden ser empleadas como terapia contra el cáncer en distintas formas entre las que se pueden mencionar:

Curioterapia: pequeñas fuentes radiactivas blindadas, colocadas en cavidades, cerca del tumor (^{198}Au , ^{60}Co , ^{182}Ta).

Teleradioterapia: el tumor recibe radiación enfocada desde una fuente exterior, preferentemente de ^{60}Co (el dispositivo utilizado se conoce como bomba de cobalto).

Inmunoradioterapia: emplea sustancias "marcadas" (con radionucleídos) que se fijan específicamente, como si fuesen misiles, por un sistema de reconocimiento antígeno-anticuerpo, a las células tumorales. Una vez en su sitio la radiación emitida directamente en el interior de la célula tumoral la destruye.

- Conservación de alimentos por irradiación

A causa de la presencia de bacterias, virus, parásitos e insectos, los alimentos tienen un tiempo de conservación en determinadas condiciones, tras el cual el alimento se debe inevitablemente desechar. Las radiaciones nucleares se usan para esterilizar y desinsectar alimentos, envasados o frescos, con lo que se consigue, mucho más fácilmente hacer más largo el período de conservación, disminuyendo, al mismo tiempo las exigencias de transporte (refrigeración, condiciones de humedad, etc.).

El proceso consiste en exponer los alimentos a una cantidad perfectamente controlada de radiación ionizante, durante un tiempo dado, con el fin de conseguir determinados propósitos, sin aumentar la radiactividad del alimento. Con las dosis de irradiación a las que se exponen los alimentos, el nivel de radiactividad inducida sería de 0.001 Bq por kilogramo de alimento, esto es, 200.000 veces menos que el nivel de radiactividad natural de los alimentos.

Por la acción de la radiación, los alimentos expuestos sufren algunos pocos cambios químicos, con productos que, felizmente, no son nocivos ni peligrosos; algunos de estos productos son glucosa, ácido fórmico, acetaldehído, CO₂, que se encuentran natural y normalmente en los alimentos. La irradiación no afecta el valor nutritivo de los alimentos o, al menos, no más que otros métodos de tratamiento y conservación. Con la irradiación puede conseguirse la destrucción de bacterias, virus, parásitos, insectos y retardar la maduración de determinadas frutas y legumbres. Destrucción del germen en los granos de cereales, destrucción de insectos que acompaña a los granos (gorgojos, escarabajos y polillas), o disminución de su capacidad reproductora (esto posibilita conservar los cereales en silos, o trasladar los mismos, por tiempos más prolongados, entre puertos distantes), destrucción de los ojos de las papas, o de los sectores activos de las cebollas, con lo cual se evita la aparición de tallos o raíces.

Actualmente la metodología de conservación de alimentos por irradiación se emplea comercialmente en varios países sobre carne de pollo deshuesado, frutas, hongos, mariscos, papas, frutillas, espárragos, merluza, carne vacuna, cereales, etc.

Esta metodología por irradiación por sí sola no soluciona todos los problemas pero contribuye a disminuir el empleo de agentes químicos de conservación los que, por acción residual en los alimentos, plantean un serio problema por su potencial carácter tóxico.

Para el conocimiento del público, al igual que en el caso de las jeringas y material médico-quirúrgico descartable esterilizado con radiación, los alimentos conservados con este método se envasan en recipientes en los que una leyenda aclara que se trata de un producto alimenticio que ha sido irradiado.

En 1980, el Comité Mixto de Expertos sobre la Comestibilidad de los Alimentos Irradiados (CMEAI) evaluó toda la información existente y concluyó que, dentro de las normas estipuladas la irradiación de cualquier artículo alimenticio no representa riesgos toxicológicos y no requiere más pruebas, no planteando problemas microbiológicos o nutricionales especiales. En 1991, el Grupo Consultivo Internacional sobre Irradiación

de Alimentos (GCIIA), que fuera establecido bajo los auspicios de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), afirmó que la seguridad y los beneficios de los alimentos tratados por radiación ionizantes están bien demostrados.

19.8.2. Aplicaciones en las que un radionucleído está incorporado al sistema

La presencia de una minúscula cantidad de radionucleído en el sistema es suficiente para que éste, mediante las radiaciones que emite, se constituya en un excelente indicador. El fundamento de estas aplicaciones es la extrema sensibilidad, respecto de la masa emisora, que ofrecen los métodos de detección y medición de radiaciones. A continuación se describen muy someramente algunas de ellas

- Determinación del volumen de un sistema

Se agrega al sistema una actividad perfectamente conocida de un radionucleído, en una forma química tal que sea perfectamente soluble en el sistema. Luego de homogeneizar, se retira un volumen determinado de mezcla y se mide su actividad. Teniendo en cuenta el decaimiento radiactivo, por el tiempo transcurrido, podemos calcular el número de diluciones que la actividad ha sufrido y, desde allí, el volumen del sistema. Varias son las aplicaciones que se conocen de esta técnica; por ejemplo, la determinación del volumen del cátodo de mercurio de una celda electrolítica de salmuera, el volumen de agua intra o extracelular de un ser vivo, etc.

- Aplicaciones a la medicina y a la biología

El reemplazo de un nucleído, de un ión o molécula, por uno de sus isótopos radiactivos, no cambiará la función biológica de la especie química. Como el radionucleído libera radiaciones, la medición de estas permite realizar importantes estudios en biología y medicina. En las aplicaciones de la medicina nuclear, se destacan la obtención de imágenes de los órganos, la presencia de tumores y sus metástasis, la fisiología de órganos y glándulas, detección de anomalías cardíacas, la acción de medicamentos, entender el funcionamiento del cerebro, etc.

En biología, las aplicaciones de los radionucleídos han aportado al conocimiento del genoma, el metabolismo celular, órgano crítico, la vía y ritmo de concentración y excreción de muy variadas sustancias en el organismo, mecanismo de fotosíntesis, la transmisión de mensajes químicos a través de los neurotransmisores y las hormonas, etc.

La medicina nuclear utiliza la incorporación, por diferentes vías posibles (oral, intravenosa, inhalatoria, intracavitaria) de un radionucleído en el organismo animal; posteriormente, para estudiar la distribución del radionucleído en el organismo, con la ayuda de la denominada *cámara gama* se registra la actividad del órgano en estudio y se obtienen imágenes denominadas *gamagrafías*. Los diferentes colores y sus tonos indican, en la gamagrafía, la captación del radionucleído por parte del órgano o glándula en es-

tudio; con un instrumental y tecnologías más modernas, se usa también la *Tomografía por Emisión de Positrones* (PET).

Los radionucleídos usados en medicina nuclear, además de seleccionarse por la función que deberán cumplir al incorporarse al organismo, no deben aportar elementos tóxicos, se ajustarán a las normas de la farmacopea y deben tener un período efectivo pequeño (tiempo en el que la actividad dentro del organismo vivo se reduce a la mitad), energía de radiación lo menor posible, de manera de reducir al máximo la dosis de radiación recibida durante los estudios.

Los radionucleídos que más se usan son de origen artificial, obtenidos como producto de reacciones nucleares, en reactores nucleares de producción de radionucleídos de interés médico (en nuestro país se emplea para estos fines el reactor nuclear RA-3, del Centro Atómico Ezeiza, Provincia de Buenos Aires), o en *ciclotrones*. Los *generadores* son sistemas que permiten obtener determinados radionucleídos de interés en los mismos centros de medicina nuclear. Los generadores de mayor interés para la medicina nuclear son los de ^{99m}Tc , a partir de ^{99}Mo y de ^{113m}In , a partir de ^{113}Sn .

Los denominados *radiofármacos* constituyen la forma química propiamente dicha con la que se administra el radionucleído. Estos radiofármacos pueden tener diferentes formas químicas, como ejemplos se pueden mencionar las formas denominadas *simples* como aniones $^{131}\text{I}^-$ (ioduro), $^{99m}\text{TcO}_4^-$ (pertechnetato), catión ^{111}In ; y las formas *más o menos complejas* como el rosa de bengala- ^{131}I , el glucoheptonato- ^{99m}Tc , el DTPA- ^{99m}Tc , el orto iodohipurato- ^{131}I , el citrato- ^{67}Ga , etc.

Otra aplicación de los radioisótopos en la medicina es la técnica conocida como *radioinmunoensayo* (RIA) que fue desarrollada por Rosalyn S. Yalow. Por este trabajo esta investigadora recibió el premio Nobel de Medicina en 1977. Esta técnica, que involucra el uso de *radiotrazadores*, constituye un método extraordinariamente sensible para detectar cantidades muy pequeñas de drogas, hormonas, péptidos, antibióticos y otras sustancias. Uno de los usos muy difundidos de la RIA es para la detección del embarazo apenas unas pocas horas de producida la fecundación mediante la determinación de una hormona que se libera en el proceso. Como la técnica es muy sensible permite detectar cantidades muy pequeñas de esta hormona con lo que se puede comprobar el embarazo mucho antes que con las técnicas analíticas comunes que requieren mayores concentraciones para su detección. Otra de las ventajas de esta técnica es que requiere una muestra muy pequeña de sangre, tejido o fluidos corporales.

- Determinación de la edad de un fósil

La más popular de las técnicas para tales fines es la que usa el radionucleído ^{14}C que, de acuerdo a ciertos límites de sensibilidad, resulta útil para determinar edades de objetos de hasta 50.000 años.

El siguiente es el principio de esta técnica de datación. El gas CO_2 , presente en el aire, está compuesto fundamentalmente por ^{12}C , estable, y una mínima proporción del

isótopo ^{14}C , radiactivo cuyo período de semidesintegración es de 5730 años. Según vimos al presentar a los nucleídos, el ^{14}C se forma, natural y continuamente, por la interacción de la radiación cósmica.

Este gas se intercambia constantemente entre la atmósfera y los seres vivos, por respiración o fotosíntesis, lo que trae como consecuencia que por cada gramo de carbono presente en tejido vivo se registre una actividad constante de 15.4 d.m^{-1} . Con la muerte, cesa el intercambio, esto es, el ^{14}C de los organismos no-vivos no se renueva y por lo tanto su actividad comienza a declinar con el período de 5730 años, es decir que el valor de la constante de desintegración radiactiva es $\lambda = 1.2094 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$. Concretamente, cuanto menos actividad de este radionucleído tiene la muestra, mayor será su antigüedad.

Veamos un ejemplo. Al medir la actividad de un trozo de madera fosilizada (tejido muerto) se encuentra un valor igual a 2.339 d.m^{-1} por cada gramo de carbono. ¿Cuánto tiempo ha transcurrido desde que ese trozo de madera dejó de formar parte de un árbol?

Utilizando la ecuación 18:

$$A = A_0 e^{-0.693 t/T} \quad (18)$$

Despejando el valor del tiempo transcurrido se obtiene:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)}{\lambda} = \frac{\ln\left(\frac{15.4}{2.339}\right)}{1.2094 \cdot 10^{-4}} \text{ años} \quad (25)$$

De donde resulta que el tiempo transcurrido desde la muerte del árbol de donde proviene la muestra es de 15.583 años.

- Aplicaciones de los radionucleídos en química analítica

En este campo de aplicación de análisis cuali y cuantitativo, el radionucleído nos indica la presencia en el sistema de un elemento químico, sea en forma libre o combinada.

Estas aplicaciones tienen como fundamento las siguientes observaciones experimentales:

1. Los distintos isótopos de un elemento tienen las mismas propiedades químicas.
2. Existe una relación directa entre la masa de elemento y su actividad.
3. Una mínima masa del radionucleído del elemento puede presentar una actividad suficientemente elevada como para esperar resultados precisos y exactos.

Entre los métodos más destacados mencionamos los siguientes: análisis por activación neutrónica, análisis por saturación, análisis radiométrico y el análisis por dilución directa. El estudio de los mismos está fuera del alcance de esta obra por lo que no serán desarrollados.

19.8.3. Aplicaciones de aprovechamiento de la energía nuclear

La energía nuclear puede ser aprovechada transformándola en energía eléctrica. Esto se logra en los denominados generadores termoeléctricos de radioisótopos (GTR) utilizados, como fuentes de energía, en satélites, naves espaciales, señales marinas, estaciones submarinas, marcapasos, etc. y en los reactores nucleares de potencia.

- Energía de fisión nuclear

En los actuales reactores nucleares de potencia la energía eléctrica que se obtiene proviene de la energía que se libera en las reacciones de fisión del núcleo del átomo de uranio.

Se dice que un núcleo sufre una *fisión* cuando se fragmenta, de forma espontánea o provocada, en dos o más núcleos más livianos con la emisión simultánea de neutrones. Estos neutrones pueden a su vez provocar otras fisiones y así sucesivamente en una reacción en cadena, que libera una gran cantidad de energía. En la *Figura 19.12* se muestra un esquema de una reacción en cadena de fisión nuclear. En las centrales nucleares la reacción en cadena es controlada, es decir, que no puede dispararse fuera de control y transformarse en una bomba atómica.

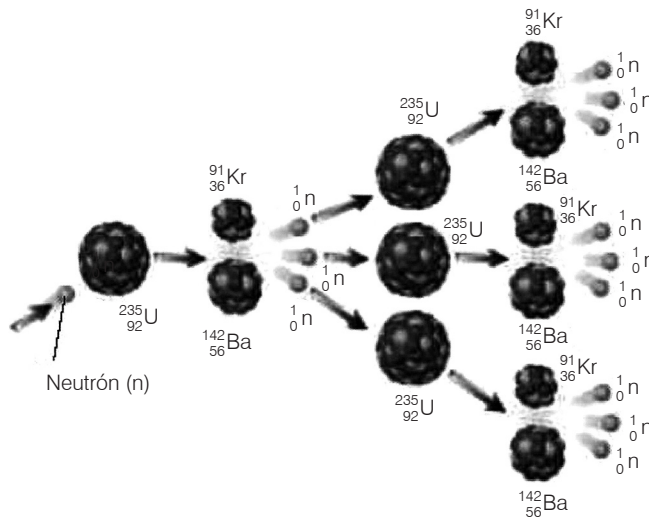
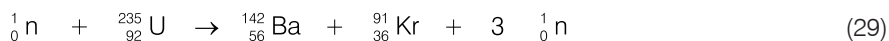


Figura 19.12. Esquema de la fisión nuclear en cadena en la que cada fisión produce 3 neutrones. Los núcleos 1 y 2 son más livianos que el de U.

La masa total de los productos de fisión y de los neutrones emitidos es inferior a la masa inicial (la masa del núcleo blanco más la masa del proyectil, neutrón). La diferencia de masa, o defecto de masa, ha sido transformada en energía según la conocida relación descubierta por Einstein:

$$E = m c^2$$

La fisión de todos los núcleos de 235 g de ^{235}U produce tanta energía como la combustión completa de casi 600 toneladas de carbón. Para demostrar esta afirmación se puede calcular la energía liberada usando, como ejemplo, una de las posibles reacciones de fisión:



Puede notarse que en esta reacción de fisión, como en todas las *reacciones nucleares*, los números A y Z se conservan, esto es, la suma de los números A de los reactivos coincide con la de los productos y lo mismo ocurre con los números Z. Como veremos inmediatamente, lo que no se conserva es la masa y es ese el origen de la liberación de una considerable cantidad de energía. Para el ejemplo anterior, ecuación 29, el balance se muestra en la *Tabla 19.5*.

Los datos de la *Tabla 19.5* muestran que existe una diferencia de masa entre los reactivos y productos de la reacción. Esta diferencia es $\Delta m = \text{masa de reactivos} - \text{masa de productos} = 235.8353 - 236.05261 = -0.2173$ uma por cada reacción que ocurre.

Dado que en 235 g de uranio hay aproximadamente 1 mol de átomos y por cada mol de átomos ocurre un mol de reacciones 29, se tiene que el Δm por mol de átomos de uranio es aproximadamente $1.3088 \cdot 10^{23}$ uma. Multiplicando esta masa por el equivalente energético de la uma (obtenido de la ecuación de Einstein), la energía liberada resulta:

$$\begin{aligned} E &= 1.3088 \cdot 10^{23} \text{ uma/mol} \times 934 \text{ MeV/uma} = 1.2224 \cdot 10^{26} \text{ MeV/mol} \\ &= 1.9558 \cdot 10^{10} \text{ kJ} = 4.6924 \cdot 10^9 \text{ kcal} \text{ cada mol de reacciones.} \end{aligned}$$

	Reactivos		Productos
n	1.0086652 uma	^{142}Ba	141.9164 uma
^{235}U	235.04394 uma	^{91}Kr	90.8929 uma
		3 n	3.0259956 uma
Masa de los reactivos		Masa de los productos	
236.05261 uma		235.8353 uma	

Tabla 19.5: Balance de masa en la reacción nuclear de la ecuación 29.

Teniendo en cuenta que el calor de formación del CO_2 es -393.51 kJ/mol, para obtener $1.9558 \cdot 10^{10}$ kJ se debería producir la combustión completa de:

$$\begin{aligned} 393.51 \text{ kJ} & \quad \text{_____} \quad 12 \text{ g de C} \\ 1.9558 \cdot 10^{10} \text{ kJ} & \quad \text{_____} \quad x = 1.9558 \cdot 10^{10} \text{ kJ} \times 12 \text{ g C} / 393.51 \text{ kJ} \\ & \quad \quad \quad = 5.9642 \cdot 10^8 \text{ g de C} \end{aligned}$$

es decir, aproximadamente 596 toneladas de carbono.

En los reactores nucleares de fisión, sólo una parte del combustible sufre la fisión nuclear. Mezclados con el ^{235}U remanente se encuentran los núcleos radiactivos, formados en la fisión, denominados genéricamente *productos de fisión*, y una cantidad de ^{239}Pu que se ha formado por la captura neutrónica del ^{238}U . El combustible que no ha sido consumido y el plutonio formado pueden recuperarse y reciclarse para producir más electricidad. Debe notarse también que el ^{239}Pu es uno de los elementos utilizados en la fabricación de las armas nucleares.

En la *Figura 19.13* se muestra un esquema de un reactor nuclear para producir energía eléctrica. El reactor mostrado en el esquema corresponde al tipo denominado reactor rápido que utiliza barras de grafito como moderador.

La energía liberada en la fisión del combustible es absorbida por el refrigerante (puede ser cualquier fluido aunque el más utilizado es el agua pesada), el refrigerante circula por un circuito aislado que incluye un intercambiador de calor. En este punto la energía es transferida a un circuito normal de agua la que se transforma en vapor que, a su vez, es empleado para impulsar la turbina que mueve un generador convencional de electricidad. Aunque no se muestra en el diagrama, el reactor nuclear se encuentra en un edificio de contención de diseño especial que evita, en caso de accidente, el escape de radiación al exterior. El accidente de Chernobyl produjo el nivel de contaminación tan elevado pues el reactor no estaba en un edificio de contención construido según las normas occidentales, esto permitió que se expulsara al exterior una cantidad muy grande de sustancias radiactivas con la consecuente contaminación.

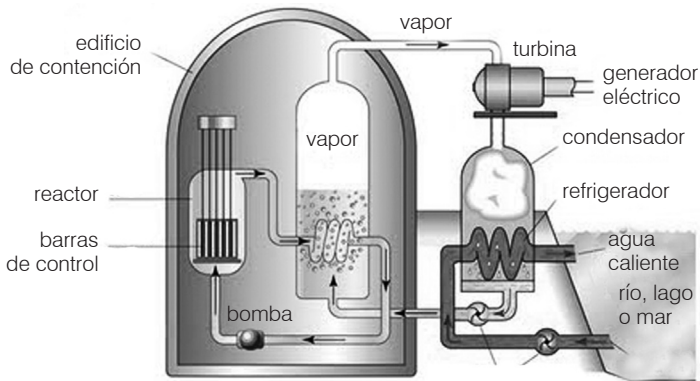


Figura 19.13: Esquema de un reactor nuclear para generación de electricidad.

No se sabe actualmente cómo destruir los residuos radioactivos. Su actividad disminuye naturalmente en el tiempo, con velocidades que dependen del período de semidesintegración. Como consecuencia de ello, se deben utilizar técnicas de confina-

miento y de almacenamiento adecuadas que hoy en día aún se discuten. Este tema constituye un verdadero compromiso para nosotros y las generaciones venideras y debe ser un objetivo prioritario de investigación.

- Energía de fusión nuclear

La energía del universo tiene su origen en el proceso de fusión nuclear, esto es, en la energía que se libera cuando núcleos pequeños, por ejemplo H, se unen, formando un núcleo mayor, por ejemplo He, con la liberación simultánea de algunas partículas. Para que este fenómeno tenga lugar se necesitan muy altas temperaturas, del orden de las centenas de millones de grados; de allí es que estas reacciones nucleares reciban la denominación de *termonucleares*. Este tipo de reacciones nucleares ocurre en las estrellas y son la fuente de energía de las mismas. Las reacciones de fusión nuclear, entre otras, pueden representarse por las siguientes *reacciones nucleares de fusión*:



Nótese que en las reacciones nucleares, la suma de los números A de los reactivos es igual a la suma de los números A de los productos; lo mismo pasa con los números Z.

En todas las reacciones de fusión, la masa de los productos es inferior a la suma de las masas de los dos núcleos iniciales. Este *defecto de masa* se traduce en una liberación de energía, aún más elevada que la que puede dar una reacción de fisión. La fusión de todos los núcleos de un kilogramo de una mezcla de deuterio y de tritio produciría tanta energía como la combustión de 10.000 toneladas de carbón.

Veamos un ejemplo concreto tomando la reacción de fusión representada por la ecuación 34, en base a ella calcularemos la energía que puede liberarse. Para esto tomaremos como datos las masas precisas de cada uno de los componentes de la reacción:

Para los productos, las masas de cada uno de ellos son las siguientes, ${}^4\text{He}$: 4.0026031 uma, ${}^1\text{n}$: 1.0086652 uma; lo que implica una masa total de productos = 5.0112683 uma.

Para los reactivos, las masas de cada uno de ellos son: ${}^2\text{H}$ = 2.0141022 uma, ${}^3\text{H}$ = 3.0160497 uma; lo que implica una masa total de reactivos = 5.0301519 uma.

Haciendo el balance de masa se verifica una diferencia de masa entre productos y reactivos = 0.0188836 uma, lo que equivale a una energía liberada de 0.0188836 uma x 934 MeV/ uma = 17.6373 MeV.

La energía liberada por cada mol de reacciones (aproximadamente 5 g del elemento hidrógeno) resulta ser aproximadamente $1.06 \cdot 10^{25}$ MeV/mol, que expresado en Joules resulta:

$$1 \text{ MeV} \frac{\quad}{1.6 \cdot 10^{-13} \text{ J}} \\ 1.06 \cdot 10^{25} \frac{\quad}{\quad} \times = 1.7 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

que resulta ser una cantidad de energía extraordinariamente grande y que se liberaría por fusión completa, de aproximadamente 2g de ^2H y 3 g de ^3H , es decir, unos 5 g de hidrógeno en total.

Para tener una idea de la magnitud de esta cantidad de energía es posible compararla con la energía que se libera cuando el hidrógeno entra en combustión con el oxígeno, reacción química que, todos sabemos, es fuertemente exotérmica. Para liberar esa misma cantidad de energía se necesitarían quemar aproximadamente $1.4 \cdot 10^7$ g de hidrógeno, esto es 14 toneladas de hidrógeno.

Si junto al oxígeno, se quemaran 5 g de hidrógeno, sólo se obtendría una energía aproximada de $6.04 \cdot 10^5$ J, una energía casi 3 millones de veces menor.

Los científicos trabajan actualmente para diseñar un reactor nuclear de fusión en el que se pueda producir la reacción de fusión en forma auto-sostenida y de forma controlada. La reacción de fusión ya se ha podido provocar en forma experimental; los problemas que persisten están vinculados con las tecnologías para producir tan altas temperaturas y con la ingeniería de materiales adecuados para que, a esas temperaturas, puedan mantenerse estables y contener a los reactivos y productos de la reacción de fusión. Es por eso que la obtención controlada de energía por fusión sólo se encuentra actualmente en etapa de experimentación pero no se descarta que hacia el año 2050 el hombre disponga de este tipo de energía. La fusión termonuclear controlada es un reto tan importante para la humanidad que ha sido objeto del único programa de investigación que reúne a todos los países que han alcanzado un alto nivel de desarrollo científico y técnico: el proyecto ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor).

19.9. Detección y medición de radiaciones

Los métodos, para detectar y medir las radiaciones, se fundamentan en los efectos que éstas causan en su interacción con la materia. A continuación se describen someramente estos métodos.

- Detección fotográfica

Las emanaciones de las sustancias radiactivas afectan las películas fotográficas tal como lo hace la luz visible. Becquerel descubrió el fenómeno de radiactividad por los efectos causados sobre placas fotográficas. Una vez que una placa fotográfica es expuesta a la fuente radiactiva, se revela la placa y se mide la intensidad de la mancha producida. Esta intensidad es, a través de un proceso de calibración, vinculada o convertida en dosis de radiación. Este método es complejo y lento por lo que no es muy utilizado salvo en aplicaciones muy particulares.

- Detección por fluorescencia

Las sustancias fluorescentes pueden absorber radiación de alta energía y luego emitir luz en la región del visible. Cuando la radiación es absorbida, los electrones de los átomos o moléculas del material se excitan a niveles de energía superiores. Estos electrones excitados al cabo de un tiempo vuelven a sus niveles fundamentales a través de una serie de transiciones algunas de las cuales corresponden a longitudes de onda del visible. Este método puede ser utilizado para la detección cuantitativa de la radiación utilizando un instrumento denominado *contador de centelleo*. La sustancia más utilizada para estos fines es el ZnS. Los diales luminosos de los relojes contienen ZnS y pequeñas cantidades de RaSO_4 que, al emitir radiaciones produce la fluorescencia del sulfuro de cinc.

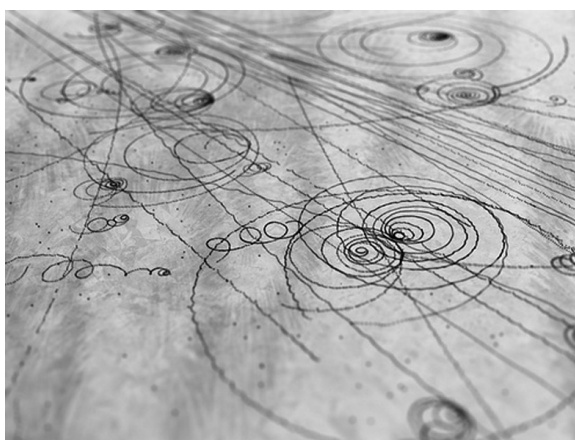


Figura 19.14: Fotografía obtenida en una cámara de niebla llena con nitrógeno donde se muestran las trazas dejadas por partículas subatómicas

- Cámara de niebla

Fue C.T.R. Wilson, en 1911, quien diseñó la primera cámara de niebla. Una cámara de niebla contiene aire saturado con el vapor de alguna sustancia. Las radiaciones emitidas por una fuente radiactiva colocada dentro de la cámara ionizan las moléculas de aire. Si se enfría la cámara se produce la condensación del vapor y se forman pequeñas gotas alrededor de los iones producidos. Las trayectorias de las partículas emitidas por la fuente radiactiva pueden ser observadas a simple vista pues dejan una traza en la niebla. Estas trazas pueden ser fotografiadas y luego estudiadas en detalle. En la *Figura 19.14* se muestra un ejemplo de la fotografía que se obtiene en una cámara de niebla (por razones de calidad de impresión se invirtieron los colores del fondo y de las líneas).

- Contadores de ionización de gases

Un contador de ionización de gases muy comúnmente utilizado es el de Geiger-Müller cuyo esquema se muestra en la *Figura 19.15*. La radiación penetra por la delgada ventana del tubo de medida e ioniza el gas que se encuentra en su interior.

Los iones producidos generan una corriente eléctrica que es medida en el indicador de la unidad y simultáneamente es convertida en una señal audible cuyo sonido se emite por el parlante que posee la unidad. Como el electrodo interno es positivo y la carcasa del tubo actúa de electrodo negativo, las partículas negativas son atraídas hacia él y las positivas van al electrodo central.

Cada vez que una radiación produce la ionización del gas del tubo, las partículas generadas son atraídas a los electrodos y generan un pulso eléctrico. Este pulso es amplificado y acondicionado en la unidad de medida que está conectada, mediante cables, al tubo de detección.

El espesor de la ventana se elige de manera tal que puede ser atravesada por radiaciones de determinado poder de penetración.

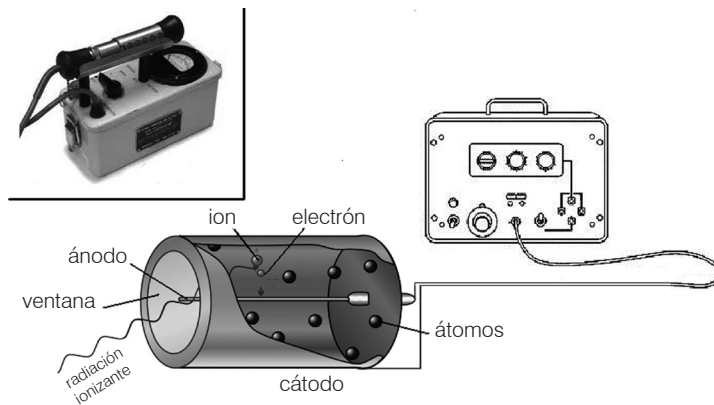


Figura 19.15: Esquema de un contador de Geiger- Müller.

19.10. Armas nucleares

Se estima que hay más de 40000 cabezas nucleares almacenadas por algunos pocos países, aproximadamente el 90% de éstas se encuentran en poder de dos países. Sin embargo, el poder destructivo en manos de tan pocos es equivalente a más de 1 millón de veces las bombas de Hiroshima y Nagasaki. Esto es equivalente a que cada hombre, mujer y niño del planeta tenga 3 t de TNT. No es necesario explicar que semejante poder de destrucción es suficiente para terminar con toda la vida en el planeta.

Las armas nucleares son la amenaza más grande a la supervivencia de la raza humana y cualquier otra forma de vida por lo que se deberían tomar medidas drásticas

para su destrucción inmediata. El mejor camino para lograr este objetivo es lograr el firme compromiso y crear los mecanismos idóneos para evitar que se continúen construyendo estos dispositivos de destrucción masiva. Las superpotencias del mundo han gastado en la década de 1980 sumas de dinero que equivalían a la necesaria para erradicar el hambre en el mundo muchas veces. Algunos estimados indican que cada 2 semanas se invertía en armas nucleares el equivalente a 1 año de alimentos, medicinas, educación y alojamiento de toda la población mundial.

El objetivo de esta sección es el de describir el principio de funcionamiento de las armas nucleares para comprender mejor los efectos devastadores que tienen.

Como se indicó antes, para que la reacción de fisión del átomo se convierta en una reacción en cadena la masa de material fisionable debe tener un valor mínimo. Si la masa es menor que este valor crítico no se produce una reacción en cadena y el material decae según las leyes vistas anteriormente. Esto es debido a que los neutrones producidos en la fisión de un núcleo escapan del material antes de producir la fisión de otro núcleo. En estas condiciones se dice que la *masa* es *sub-crítica*. A la cantidad de material fisionable necesaria para mantener la reacción, es decir que se complete la cadena, se denomina *masa crítica*. Cuando se alcanza la masa crítica solamente un neutrón producido en cada fisión es efectivo para producir la fisión de otro núcleo. La masa crítica del ^{235}U es aproximadamente de 1 kg. Si se reúne mayor cantidad de material fisionable muy pocos neutrones escapan del material y la serie de reacciones ocurren en cadena y a velocidad creciente convirtiéndose en una explosión nuclear.

Existen diversos tipos de dispositivos clasificados como armas nucleares: *bomba atómica*; *bomba de hidrógeno* y *bomba de neutrones*, son las más conocidas. Existen otros dispositivos que difieren en algunos aspectos de diseño, potencia y productos residuales.

La bomba atómica es un dispositivo que produce energía por fisión nuclear. La energía liberada es aproximadamente un millón de veces mayor que la cantidad de energía liberada por la misma masa del explosivo químico más potente. El esquema de la bomba atómica que se muestra en la *Figura 19.16* corresponde al tipo de arma utilizada en la II Guerra Mundial.

En este dispositivo se emplean dos masas de material fisionable que en conjunto superan la masa crítica. Ambas masas se encuentran en los extremos de un cilindro y cuando se desea detonar el artefacto, una carga explosiva es detonada en uno de los extremos del cilindro lo que impulsa el material fisionable contra la otra porción. Cuando ambas masas se juntan en el extremo del cilindro, se consigue la *masa supercrítica* (mayor que la crítica) y la reacción en cadena se produce en forma descontrolada y ocurre la explosión.

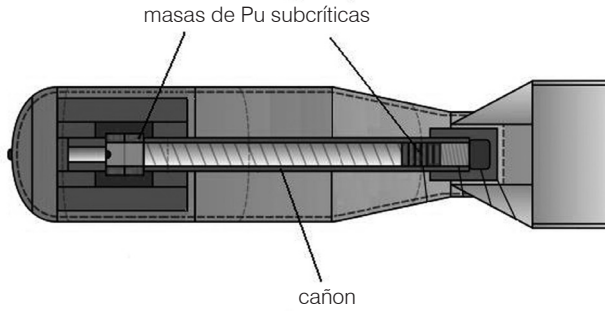


Figura 19.16: Esquema de una bomba atómica de fisión.

La bomba arrojada sobre la ciudad japonesa de Hiroshima el 6 de agosto de 1945 contenía ^{235}U enriquecido hasta un 90%. La bomba fue el producto del proyecto tecnológico más famoso de la historia de la humanidad, el Proyecto Manhattan, desarrollado por los Estados Unidos de Norteamérica. La bomba arrojada sobre la ciudad de Nagasaki el 9 de agosto de 1945 utilizaba plutonio tal como lo hacen las bombas más modernas.

La bomba de hidrógeno es un dispositivo que utiliza la fusión nuclear para liberar la energía. Estos dispositivos son unas mil veces más potentes que los de fisión. Hay dos tipos de esta bomba, las de deuterio-tritio y las de deuterio. En la de deuterio se utiliza deuterio de litio, LiD , y para que ocurra la fusión es necesario detonar una bomba de fisión (disparador) para lograr la temperatura adecuada para que comience la reacción de fusión.

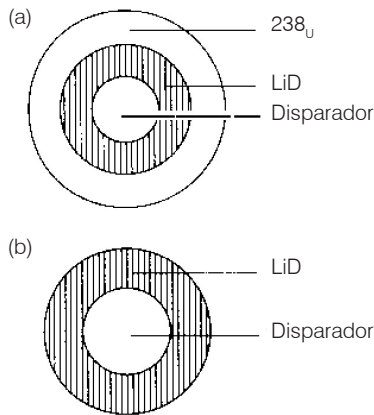


Figura 19.17: a) Esquema del contenido de una bomba de hidrógeno. b) Esquema del contenido de una bomba de neutrones.

En la *Figura 19.17a* se muestra un esquema del contenido de la bomba de hidrógeno. La ecuación que describe el proceso en una bomba de fusión es la siguiente:



Los neutrones producidos en esta reacción tienen suficiente energía para producir reacciones de fisión en la camisa de uranio de la bomba. La bomba de hidrógeno es, por lo tanto, un dispositivo de fisión - fusión - fisión.

La bomba de neutrones es similar a la de fusión excepto que no se coloca una camisa externa de uranio que capture los neutrones producidos y comience una reacción de fisión. Los neutrones producidos escapan a la atmósfera en la zona de la explosión llevando aproximadamente el 30% de la energía liberada. Al producir una explosión mucho más pequeña, este tipo de dispositivo no muestra un poder destructivo muy grande en lo que respecta a las construcciones, sin embargo, los neutrones liberados terminan con todo tipo de forma de vida que se encuentre dentro de su radio de acción. Este tipo de arma es aún más diabólico que los anteriores pues ha sido desarrollada para eliminar la vida dejando intactos los edificios construidos de modo que el ejército que usa esta arma pueda ocupar y utilizar dichas instalaciones.

Problemas y preguntas

19. Problemas resueltos

P-1. Se tienen tres elementos ideales, a saber: X de número atómico 60, Y de número atómico 61 y el elemento Z de número atómico 62. a) Escriba el nucleído del elemento X con 78 neutrones. b) Escriba un isótopo del nucleído anterior. c) Escriba dos isóbaros del primer nucleído usando para ello, primero al elemento Y y luego al elemento Z. d) El primero de estos isóbaros es emisor beta positivo ¿cuál es la hija? e) El segundo de los isóbaros es emisor alfa ¿cuál es la hija?

a) 60 protones y 78 neutrones; el número de nucleones de este nucleído es 138 por lo que el símbolo correspondiente es: ^{138}X .

b) Un isótopo del nucleído anterior es uno que posee la misma cantidad de protones pero una cantidad diferente de neutrones, por ejemplo 80; así el número de masa sería 140 y la notación solicitada es ^{140}X .

c) Isóbaros son los nucleídos que, siendo de elementos diferentes, tienen igual número de nucleones. Un isóbaro de ^{140}X con el elemento Y sería ^{140}Y cuyo núcleo estaría compuesto por 61 protones y 79 neutrones; un isóbaro de ^{140}X con el elemento Z sería ^{140}Z cuyo núcleo estaría formado por 62 protones y 78 neutrones.

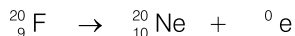
d) ^{140}Y es emisor beta positivo. Se trataría de un radionucleído cuya casilla en la tabla de nucleídos estaría por encima de los nucleídos estables; esta posición nos indica el exceso de protones con lo que se propone la transformación de un protón en un neutrón y un electrón positivo. De esta forma el nucleído hija es isóbaro de la madre y el número Z es una unidad menor: ^{140}X .

e) ^{140}Z es emisor alfa. Cuando el nucleído madre expulsa una partícula alfa disminuye en dos unidades el número atómico y en 4 unidades el número de nucleones; el nucleído hija entonces sería el ^{136}X .

P-2. El radionucleído ^{20}F es emisor de partículas beta negativas. ¿Cuál es su hija? Escriba la ecuación de transformación; confirme el resultado obtenido empleando la tabla de nucleídos. Ubique madre e hija en la tabla de nucleídos.

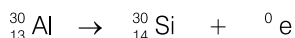
Si el ^{20}F es emisor de partículas beta negativas, suponemos que en su núcleo un neutrón se transforma en un protón y un electrón que se emite. El número de nucleones permanece constante pero el número de protones se incrementa en una unidad, esto

es el número Z cree una unidad. Entonces la hija es un nucleído del elemento neón, concretamente el ^{20}Ne . La ecuación de transformación se puede escribir como sigue:



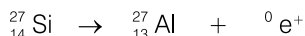
P-3. El ^{30}Si es el nucleído hija de un emisor beta negativo. ¿Cuál es este radionucleído?. Escriba la ecuación de transformación y ubique madre e hija en la tabla de nucleídos.

El radionucleído madre del ^{30}Si se transforma en éste por emisión de partículas beta negativas, transformando uno de sus neutrones en un protón y el electrón que se emite. Así el nucleído madre posee un protón menos que el ^{30}Si y un neutrón más; así es que el número de nucleones de la madre es igual al de la hija pero del elemento con Z una unidad menor, esto es el elemento aluminio. La ecuación de transformación se puede escribir como sigue:



P-4. Escriba: a) la ecuación de transformación beta positiva del ^{27}Si , b) el nombre del nucleído madre del ^{35}Cl sabiendo que éste se obtiene por transformación beta positiva de su madre.

a) En el núcleo del ^{27}Si ocurre la transformación de un protón en un neutrón y un electrón positivo que se emite; así el número atómico disminuye una unidad pero el número de nucleones permanece constante. De esta forma podemos escribir la siguiente ecuación de transformación nuclear:



b) De acuerdo a lo expresado anteriormente, la madre del ^{35}Cl tendrá el mismo número de nucleones pero un número atómico una unidad mayor; se trata del radionucleído ^{35}Ar .

P-5. Una fuente tiene, en un dado momento, una actividad de $6 \times 10^5 \text{ Bq}$. Expresa la actividad de la fuente en kBq, en Ci y en mCi.

$$1 \text{ Bq} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 0.001 \text{ kBq}$$

$$6 \times 10^5 \text{ Bq} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = \mathbf{600 \text{ kBq}}$$

$$3.7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1 \text{ Ci}$$

$$6 \cdot 10^5 \text{ Bq} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x = 1.622 \cdot 10^{-5} \text{ Ci} = 1.622 \cdot 10^{-2} \text{ mCi}$$

P-6. A un paciente se le suministra, con fines de diagnóstico, una fuente radiactiva que posee una actividad de 1 mCi. Expresa esa actividad en la unidad Bq y en MBq.

$$1 \text{ Ci} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

$$0.001 \text{ Ci} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \times = 3.7 \cdot 10^7 \text{ Bq} = 37 \text{ Mbq}$$

P-7. Se tienen dos fuentes radiactivas, ambas con 100 mCi de actividad pero con nucleídos diferentes. La primera fuente está constituida por ^{131}I ($T = 8.05$ días) y la segunda fuente está compuesta por $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T = 6$ horas). a) ¿Cuánto tiempo tiene que pasar, para cada fuente por separado, para que la actividad disminuya a 12.5 mCi? b) Suponiendo que las dos muestras tenían los 100 mCi, el día 1/1/99 a las 12:00 hs, ¿en qué día y hora, cada muestra tendrá la actividad 12.5 mCi?

a) Para las dos muestras $A_0 = 100$ mCi y la actividad $A = 12.5$ mCi en el momento que se desea determinar.

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Despejando el tiempo en la ecuación se obtiene:

$$\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = t$$

Según los datos del enunciado vale que:

para la fuente de ^{131}I $\lambda = 8.609 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1}$

para la fuente de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ $\lambda = 0.1155 \text{ h}^{-1}$

Reemplazando en la última ecuación se obtiene para el ^{131}I : $t = 24.15 \text{ d} = 579.6 \text{ h}$.
Para el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ el resultado es $t = 18.00 \text{ h}$.

b) Ambas muestras tenían 100 mCi el día 1/1/99 a las 12:00hs. La actividad de la primera será 12.5 mCi, 24.15 días más adelante es decir el día 25/01/99 a las 15:36 hs; en cambio, la actividad de la segunda fuente será 12.5 mCi apenas 18 hs más tarde, esto es, el día 02/01/99 a las 06:00 hs.

P-8. Para resolver este problema se debe suponer que la tierra se formó hace aproximadamente $4.5 \cdot 10^9$ años y que en ese mismo momento existían en la naturaleza ^{232}Th ($T: 1.4 \cdot 10^{10} \text{ a}$), ^{235}U ($T: 7.1 \cdot 10^8 \text{ a}$), ^{238}U ($T: 4.51 \cdot 10^9 \text{ a}$) y ^{237}Np ($T: 2.2 \cdot 10^6 \text{ a}$). a) Actualmente ¿cuál es la actividad remanente del ^{238}U expresado como porcentaje de su actividad en el momento inicial? b) ¿cuál de ellos es actualmente necesariamente un radionucleído artificial? c) a partir de estos datos explicar porqué razón la abundancia isotópica del ^{235}U es tan escasa; y d) La relación numérica entre los nucleídos ^{235}U y ^{238}U en la naturaleza, ¿es igual hoy que hace 1 millón de años atrás? ¿Cómo será 1 millón de años más adelante? Escribir una explicación sin hacer cálculos.

a) Desde el origen de la tierra han pasado $4.5 \cdot 10^9$ años, es decir que tomaremos para todos los radionucleídos presentes en ese momento un tiempo transcurrido $t = 4.5 \cdot 10^9$ años.

Para el ^{238}U , la relación t/T vale 1, esto es, para este radionucleído ha transcurrido un tiempo numéricamente igual a un período con lo cual la actividad remanente es del 50%.

b) Para ^{232}Th la relación $t/T = 0.3214$, para la cual el valor de la exponencial negativa es 0.8003, con lo que podemos afirmar que la actividad remanente es del 80% de la original. Para el ^{235}U la relación $t/T = 6.3380$, la exponencial negativa vale 0.0124 y la actividad remanente de este radionucleído es del 1,24% respecto de la actividad original. Para el ^{237}Np el valor de la relación $t/T = 2045.45$ y el valor de la exponencial negativa es cero, lo que indica que este radionucleído ha desaparecido totalmente.

Como se demostró en el ítem anterior el ^{238}U aún está presente en la tierra. La conclusión es que, de este conjunto de radionucleídos estudiado, podemos afirmar que el ^{237}Np es actualmente necesariamente artificial, esto es, no está presente en la naturaleza.

c) Para el ^{235}U la abundancia isotópica es muy escasa ya que para él han transcurrido 6.3380 períodos y el número de núcleos se ha reducido a apenas un 1.24% de la cantidad original.

d) Dado que el período de semidesintegración del ^{235}U es menor que el correspondiente al ^{238}U , la velocidad de desintegración del primero es más alta y por lo tanto la relación numérica entre ^{235}U y ^{238}U se hace cada vez menor. Por lo tanto hace 1 millón de años atrás la relación entre ^{235}U y ^{238}U era mayor que ahora y 1 millón de años más adelante será menor que ahora. Llegará un momento que el primero desaparecerá y el ^{238}U seguirá estando presente en la tierra.

P-9. ¿Qué se entiende por radiofármaco? Describa un ejemplo de un radiofármaco sencillo.

Los radiofármacos constituyen la forma química propiamente dicha con la que el radionucleído se administra a un paciente. Las formas químicas sencillas pueden ser aniones $^{131}\text{I}^-$ (ioduro), $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ (pertechnetato), catión ^{111}In .

P-10. En el texto, se dice que la técnica de datación que emplea ^{14}C es útil para determinar las edades de objetos que no estén más allá de los 50.000 años. Sin dudas, este límite tiene que ver con la sensibilidad del método y con el error que aceptamos en la determinación. Calcule la edad máxima que, por esta técnica, podemos estimar, si aceptáramos, como mínimo, una lectura de actividad de una desintegración cada hora cada gramo de carbono presente en la muestra. Dato: $\lambda^{14}\text{C} = 1.2094 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$.

La actividad original de un ser vivo en el momento de morir es 15.4 d m^{-1} por cada gramo de carbono; esta actividad expresada por hora es 924 d h^{-1} . Si, de acuerdo al equipo de medición del que disponemos aceptamos como lectura mínima una actividad de 1 d h^{-1} la edad máxima a poder determinar es:

$$1 \text{ d.h}^{-1} = 924 \text{ d.h}^{-1} e^{-0.00012094 t}$$

Despejando el tiempo de la ecuación anterior se obtiene: $t = 56464$ años. Este es el tiempo máximo para la datación de fósiles (para el equipo usado y con esas características de medición); un tiempo más prolongado significaría un registro de actividad menor que la indicada como el mínimo aceptado.

19.2. Problemas propuestos

Solamente tienen la respuesta los problemas numéricos.

P-11. a) Calcule la energía liberada cuando ocurre 1 mol de veces la tercera reacción de fusión. Las masas precisas son: ${}^3\text{He} = 3.0160297$ uma; ${}^4\text{He} = 4.0026031$ uma y ${}^1\text{H} = 1.0078252$ uma. **b)** Compare el valor hallado con el encontrado para la quinta reacción de fusión.

Respuestas: a) $8.067223 \cdot 10^{24}$ MeV/mol; b) menor que la energía liberada por cada mol de reacciones de fusión número 5.

P-12. Respecto de la Tabla de Nucleídos del Instituto de Radioquímica de Karlsruhe, describa con sus palabras: a) ¿dónde en encuentra los isótopos de un dado elemento? ¿en una misma diagonal, en una dada columna, en una dada fila? b) ¿qué tipo de nucleídos contiene una diagonal que baja de izquierda a derecha? y c) ¿qué cosa tienen en común los nucleídos que se encuentran en una misma vertical?

P-13. Un animal, una planta, a) ¿contienen, en sus fluidos corporales y tejidos, al catión potasio? b) si la respuesta es afirmativa, ¿qué porcentaje de estos cationes son radiactivos? c) Los siguientes sistemas, ¿son naturalmente radiactivos?: las paredes de los edificios, el agua de río, la tierra, nosotros mismos.

P-14. Del elemento tecnecio (Tc, $Z = 43$) solo se conoce radionucleídos, los que muestran diversas velocidades de transformación radiactiva. Los extremos son los siguientes: el ${}^{110}\text{Tc}$ transforma la mitad de núcleos en 0.83 segundos y, en el otro extremo, el ${}^{98}\text{Tc}$ lo hace cada $4.2 \cdot 10^6$ años. a) ¿Existe el elemento Tc en la naturaleza? b) Actualmente la medicina nuclear emplea extensamente uno de los radionucleídos de este elemento, concretamente el ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$. De acuerdo a la respuesta dada anteriormente ¿cuál es el origen del radionucleído usado, la naturaleza o la fabricación artificial?

P-15. El ${}^{210}\text{Po}$ es un radionucleído emisor alfa. Escriba su ecuación de transformación. (Se debe emplear la tabla periódica para buscar los números atómicos de los elementos).

Respuesta: ${}^{210}\text{Po} \rightarrow {}^{206}\text{Pb} + {}^4\text{He}$

P-16. La hija de una transformación radiactiva alfa es el ^{172}Re . ¿Cuál es la madre?

Respuesta: ^{176}Ir

P-17. Proponer una hipótesis que indique cuales deben ser las condiciones estructurales (protones, neutrones, etc.) de los radionucleídos que son emisores beta positivos. Recordar que las partículas beta positivas son electrones positivos, de origen nuclear, con $A = 0$ y carga $+1$.

P-18. ¿Cuál es el nucleído hija del ^{51}Cr y del ^{55}Fe cuando desintegran por el mecanismo captura electrónica?

Respuestas: la hija del ^{51}Cr es el ^{51}V y la del ^{55}Fe es ^{55}Mn .

P-19. Deducir cuales son todos los componentes de la familia radiactiva que comienza con el ^{232}Th sabiendo que se presentan las siguientes transformaciones radiactivas y en el siguiente orden: alfa, beta negativa, beta negativa, alfa, alfa, alfa, alfa, beta negativa; aquí la secuencia puede continuar por dos caminos distintos: a) beta negativa, alfa, ^{208}Pb y b) alfa, beta negativa, ^{208}Pb . Luego de escribir la secuencia, ubicar cada nucleído en casillas, a la manera de la tabla de nucleídos.

Respuesta: ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{216}Po , ^{212}Pb , ^{212}Bi , y continúa por camino: a) ^{212}Po , ^{208}Pb y b) ^{208}Tl , ^{208}Pb .

P-20. ¿Qué masa de ^{131}I hay en una muestra que posee una actividad, debida a ese radionucleído, de 100 mCi?. Tomar para el ^{131}I una masa de 130.906 uma y período de semidesintegración de 8.05 días.

Respuesta: $8.07 \cdot 10^{-7}$ g

P-21. ¿Cuántos períodos de semidesintegración deben transcurrir para que la actividad de un radionucleído disminuya desde 1000 Bq hasta 250 Bq?

Respuesta: 2

P-22. En una fecha y horario determinados una muestra radiactiva presentaba una actividad de 2 Mbq. Pasó el tiempo y la muestra pasó a tener una actividad de 0.5744 Mbq. ¿Cuánto tiempo pasó entre el momento en que tenía 2 Mbq y en el que tiene 0.5744 Mbq? Para el cálculo suponga que el valor del período de semidesintegración es $T = 8699$ años.

Respuesta: 15660.41 años

P-23. ¿Cuál es la razón por la cual las radiaciones nucleares reciben la denominación de ionizantes? Escriba una ecuación que represente un ejemplo concreto de este fenómeno. Escriba cuáles pueden ser los efectos de estas ionizaciones sobre las células vivas.

P-24. ¿Se vuelven radiactivos los alimentos tratados por irradiación? De acuerdo a la respuesta ¿cómo es que existen alimentos radiactivos? Escriba algunos ejemplos de éstos.

P-25. En un líquido, de volumen desconocido, se disuelven exactamente 2.867 mCi de un dado radionucleído, cuyo período de desintegración es de 4 días. El radionucleído agregado se encontraba en un volumen de 0.05 cm^3 de solución. Luego de un tiempo de homogeneización de 12 horas, un volumen de 10 cm^3 de mezcla tiene una actividad de 0.007 mCi. Calcule el volumen desconocido del líquido en el sistema.

Respuesta: 3.756 L

Capítulo 20

Preguntas y problemas integradores

Los problemas y preguntas que se encuentran en esta sección requieren que Usted haya comprendido una serie de principios generales y procedimientos explicados a lo largo del texto. Las cuestiones aquí planteadas no están ordenadas por capítulos ni temas y encontrará que muchas de ellas no hacen mención a ningún tema en particular.

EI-1. ¿En qué grupo y en qué período de la tabla periódica se encuentra el elemento magnesio? Basado en esta información indique ¿Cuántos protones tienen los átomos de este elemento? De acuerdo a la masa atómica que figura en dicha tabla, proponer un número de neutrones y escribir la notación convencional del isótopo correspondiente.

EI-2. Los elementos cloro e hidrógeno reaccionan lentamente en oscuridad y muy rápidamente bajo la luz según $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$; a) explicar a qué se debe la diferencia, b) la constante de equilibrio de dicha reacción ¿tiene valores distintos en estas diferentes condiciones experimentales? Explique su respuesta.

EI-3. a) Escribir las expresiones de las constantes K_p y K_c para la reacción anterior, b) sabiendo que, a 25°C , $K_c = 2.398 \cdot 10^{33}$, calcular el valor de K_p , c) calcular el valor de la constante, K_c , de la reacción de descomposición del HCl en sus elementos, d) de acuerdo al valor de K_c de la reacción de síntesis, ¿a esta reacción se la puede o no considerar irreversible?

EI-4. Determine el pH de la solución que se obtiene disolviendo, en un volumen total de 5.0 L, todo el HCl que se obtiene de hacer reaccionar 2 g de hidrógeno con 40 g de cloro.

EI-5. Si se toman 100.0 mL de una solución 0.2 M de HCl y se la hace reaccionar con 2.4 g de elemento magnesio. a) Calcular el pH de la solución luego de la reacción (suponer que el volumen de la solución se mantenga constante), b) Calcular qué volumen de solución de NaOH 0.20 M habrá que adicionar sobre 500 mL de la misma para lograr que el pH llegue al valor 7; c) ¿qué volumen de solución de NaOH 0.20 M se debe agregar sobre esta solución ya neutralizada (pH 7) para que comience la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

EI-6. Se tiene un conjunto de indicadores ácido-base, A, B y C. Teniendo en cuenta los valores de pKa: a) indicar los colores que tomarían los indicadores ácido-base A, B y C al añadirlos separadamente a soluciones cuyo pH = 8.

Indicador	pKa	cambio de color
A	1.09	rojo → amarillo
B	7.22	azul → amarillo
C	9.25	incolore → fucsia

b) ¿a qué valor de pH el indicador B deja de ser de color azul? Justifique su respuesta.

EI-7. Deducir el ciclo de Born Haber para poder calcular el valor de la entalpía de formación molar estándar del MgCl_2 .

EI-8. a) Deducir cual de los siguientes cationes, Mg^{2+} y Ca^{2+} , tiene mayor valor absoluto de su entalpía molar de hidratación, b) ¿cual es la razón de que esto sea así? ¿Qué efecto tiene este hecho sobre la solubilidad de sus sales?

EI-9. La reacción que estamos estudiando, entre el metal magnesio y la solución de HCl, tiene, a 32°C , una velocidad de reacción directamente proporcional a la superficie del metal Mg y directamente proporcional al cuadrado de la concentración de cationes H^+ de la solución. Con estos datos, a) escribir la ley de velocidad de la reacción, b) calcular el valor promedio de la constante específica de reacción si se sabe que, a 32°C , para un área superficial metálica constante de 70 mm^2 , a pH = 0 el aumento de la presión de H_2 (g) en función del tiempo ($\Delta P/\Delta t$) es $2.07 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$ y a pH = 0.30 el valor de este cociente es $0.446 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$.

EI-10. a) Calcular el valor del potencial de electrodo que se establece al sumergir un trozo del metal Mg en una solución cuyo pH = 7; b) deduzca si este electrodo actuará como ánodo o como cátodo frente a un electrodo standard de Al^{3+}/Al ; c) calcular cuántos Faraday se requieren para reducir todos los cationes Mg^{2+} presentes en la solución.

EI-11. Una cierta solución además de ser ácida se comporta como el “agua dura”. ¿Qué significa esta expresión? ¿Cuál es la razón? ¿Cómo puede hacerse desaparecer dicha propiedad? Escribir un listado de las ciudades o pueblos vecinos en los que el agua tiene las características de dureza.

EI-12. Si disponen 4 lámparas incandescentes exactamente iguales excepto que a una se le ha hecho alto vacío en su interior, una se llena con una cierta presión de gas Ar, otra con la misma presión de gas Kr, y la última se llena con la misma presión de Xe. Por las 4 lámparas circula la misma intensidad de corriente y el voltaje es también el mismo. Se observa que las 4 lámparas emiten distintas intensidades de luz. Ordene las 4 lámparas en orden decreciente de intensidad de luz emitida y justifique su respuesta.

EI-13. Explique porqué desde tiempos inmemorables se coloca la ropa blanca lavada al sol de modo que queda más blanca que si se la deja secar en un sitio cerrado.

EI-14. Se electroliza una solución de salmuera (solución saturada de cloruro de sodio) con una corriente de 3 A durante 1 hora. El gas desprendido, Cl_2 , se hace burbujear en un recipiente que contiene 3 L de una solución 0.01 M de nitrato de plata (AgNO_3). Determine si se produce la precipitación del AgCl o no cuando se terminó de recoger todo el gas producido. Encuentre los datos que necesita en las Tablas de datos y constantes.

EI-15. Uno de los métodos para obtener hielo seco (CO_2 sólido) consiste en invertir un cilindro del gas comprimido, que contenga líquido en su interior, y una vez que se cubrió la válvula de salida con una bolsa de tela se abre la válvula y al cabo de un tiempo se tiene en la bolsa el hielo seco. Explique porqué se produce la solidificación del dióxido de carbono y porqué el método no funciona si no se invierte el cilindro o éste no contiene líquido.

EI-16. Los buceadores que se han sumergido en el agua deben respetar lo que se denomina tiempo de descompresión antes de volver a la superficie. Explique, utilizando una teoría cuantitativa, porqué no se puede volver inmediatamente a la superficie. También explique porqué en los equipos de buceo para grandes profundidades se sustituye en la mezcla para respirar el nitrógeno por helio.

EI-17. Suponga que 3 g de agua se introducen en un recipiente en el que se ha hecho el vacío previamente y cuyo volumen es 1 L. Si la temperatura del agua en el interior del recipiente es 30°C . determine qué masa de agua se evapora. La presión de vapor del agua es a esta temperatura 31.82 mmHg.

EI-18. Se colocan dos vasos de precipitado en una campana de vidrio cerrada. En uno de los vasos hay 20 mL de una solución acuosa 0.05 M de un electrolito no volátil; y en el otro hay 20 mL de una solución 0.03 M de cloruro de sodio también en agua. a) Indique si el sistema está en equilibrio en el momento en que se cierra la campana. b) Si su respuesta fue negativa, cuál será el volumen en los vasos de precipitado una vez que se llegó al equilibrio.

EI-19. La reacción $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ocurre durante la formación de las estalactitas y estalagmitas en las cuevas subterráneas. El carbonato ácido de calcio soluble se desplaza con el agua en el suelo hasta que se encuentra al aire. Explique, utilizando la ley de Henry y los principios de solubilidad la formación de estalactitas y estalagmitas cuyo componente mayoritario es el carbonato de calcio.

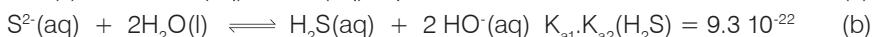
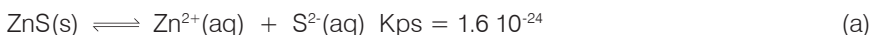
EI-20. Sea α la fracción de PCl_5 que se descompone en PCl_3 y Cl_2 en la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ que ocurre en un recipiente de volumen constante. Entonces la cantidad de PCl_5 en el equilibrio es $n(1-\alpha)$ donde n es la cantidad presente inicialmente. Encuentre una expresión para K_p en términos de α y de la presión total P . Resuelva dicha expresión para α en función de P y determine la fracción descompuesta a 556 K sabiendo que $K_p = 4.96$ a esa temperatura si: a) la presión total es 0.5 atm y b) 1 atm.

EI-21. Empleando la ecuación de van't Hoff determine la entalpía de disociación del agua pesada, D_2O , a partir de los siguientes valores de constantes de equilibrio:

T[°C]	10	20	25	30	40	50
pK _w	15.44	15.05	14.87	14.70	14.39	14.10

Calcule el valor de pD para el agua pesada pura a 40°C.

EI-22. Considere los siguientes equilibrios:



a) Escriba la reacción química total y determine la correspondiente constante de equilibrio; b) determine la solubilidad del ZnS en una solución saturada de sulfuro de hidrógeno (0.1 M de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$) cuyo pH = 7 y si el pH se ajusta al valor 10.

EI-23. Muestre cómo un electrodo de plata-cloruro de plata y un electrodo de hidrógeno puede ser empleado para determinar el pH y el pOH de una solución.

EI-24. Los siguientes datos se obtuvieron para la reacción 2A sd B:

tiempo [s]	0	5	10	15	20
[A] 10^{-3} M	100	14.1	7.8	5.3	4.0

a) Construya un gráfico para determinar el orden de reacción; b) Determine la constante de velocidad de la reacción.

EI-25. La velocidad de una reacción de primer orden disminuye a medida que se consume el reactivo. Sin embargo, para una reacción de este tipo que llega al equilibrio, la velocidad no alcanza el valor cero sino que llega a un mínimo y se mantiene constante. Explique porqué la velocidad no llega al valor cero.

EI-26. Una sustancia contaminante entra en el ambiente a una velocidad constante R y, una vez allí, su concentración disminuye según una ley de primer orden. Encuentre una expresión para la concentración del contaminante en el equilibrio en términos de R.

EI-27. Determine a qué temperatura una solución acuosa 1 M de un azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) tendrá una presión osmótica de 1 atm. ¿Es razonable el resultado obtenido?

EI-28. Se realiza un experimento con organismos unicelulares. El experimento consiste en colocar estos organismos en recipientes que contienen soluciones de cloruro de sodio de distintas concentraciones. Se observa que las células permanecen sin cambios en la solución que es 0.7% en NaCl mientras que las más concentradas se contraen y en las más diluidas se expanden. Suponga que la solución al 0.7% en NaCl se comporta idealmente. Determine la presión osmótica, a 25°C, de los fluidos en el interior de los organismos unicelulares utilizados en el experimento.

EI-29. En el manual de una olla a presión se indica la siguiente advertencia: "El agua hirviendo en presencia de aire nunca podrá producir una temperatura mayor que 100°C sin importar la cantidad de calor suministrada. En la olla a presión que Usted acaba de adquirir el aire es eliminado primero de manera que el agua puede mantenerse hirviendo a mayor temperatura". Explique si esta afirmación del fabricante de ollas a presión es correcta, si tiene fundamento científico, y si le parece que no es correcta escriba la explicación correspondiente.

EI-30. Algunas plantas requieren suelos ácidos para crecer sanamente. Seleccione las sustancias que se mencionan a continuación cuáles utilizaría como aditivo al suelo para acidificarlo. En cada caso justifique su respuesta. a) $FeSO_4$; b) Na_2SO_4 ; c) $Al_2(SO_4)_3$; d) $Fe_2(SO_4)_3$; e) $BaSO_4$.

EI-31. En una pila común ¿el tamaño de la pila determina el potencial entre sus electrodos? Si su respuesta es negativa, ¿qué propiedad de la pila afecta el tamaño de la misma?

EI-32. Una barra de magnesio, cuya masa es 5 kg, está unida a una tubería de un gasoducto para proteger a éste de la corrosión. Se determinó que una corriente promedio de 0.03 A circula entre la tubería y la barra de magnesio. a) Escriba las reacciones químicas que ocurren en la superficie de la tubería y de la barra de Mg; b) ¿En qué dirección fluyen los electrones? c) ¿Cuántos años tardará en desaparecer totalmente la barra de Mg? (1 año = $3.16 \cdot 10^7$ s) d) ¿Qué reacciones químicas ocurrirán si la barra de Mg no es repuesta una vez que transcurrió el tiempo calculado en el punto anterior?

EI-33. La separación de isótopos es generalmente realizada por el método de difusión gaseosa. a) Calcule la relación de las velocidades de difusión para el $^1_1\text{H}_2(\text{g})$ y para el $^2_1\text{H}_2(\text{g})$ sabiendo que los pesos atómicos precisos son 1.007825 y 2.0140 una para cada uno de los isótopos respectivamente. b) Repita el cálculo para los siguientes compuestos: $^{235}_{92}\text{UF}_6(\text{g})$ y $^{238}_{92}\text{UF}_6(\text{g})$ sabiendo que las masas exactas de los isótopos del uranio son, respectivamente, 235.0439 y 238.0508 uma. c) ¿En qué par de especies es más sencillo separar los isótopos?

EI-34. ¿En dónde se observa una reacción de fusión nuclear continua? ¿Cuál es la principal reacción nuclear que ocurre en dicho lugar?

EI-35. Calcule el pH mínimo necesario para iniciar la precipitación de a) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en una solución que es 0.05 M en $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; b) $\text{Al}(\text{OH})_3$ en una solución que es 0.05 M en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

EI-36. Determine si 1 L de solución acuosa 4 M de amoníaco podrá disolver 1 mol de AgCl. Justifique su respuesta. Suponga que el cambio de volumen al realizar el agregado del cloruro de plata es despreciable.

21. Tablas de datos y constantes

21.1. Sistema internacional de unidades (SI)

El Sistema Internacional de unidades (SI) existe a partir de octubre de 1960 y ha sido oficialmente reconocido y usado casi en todos los países. Está basado en 7 unidades principales, en cada una de las categorías que se ilustran a continuación:

Cantidad Física	Nombre de la Unidad	Símbolo
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	kg
Tiempo	Segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Corriente eléctrica	Amperio	A
Intensidad luminosa	Candela	cd

Unidades derivadas del SI

Cantidad Física	Nombre de la Unidad	Símbolo	Definición
Área	Metro cuadrado	m ²	
Volumen	Metro cúbico	m ³	
Densidad	Kilogramo por metro cúbico	Kg/m ³	
Fuerza	Newton	N	kg . m/s ²
Presión	Pascal	Pa	N/m ²
Energía	Joule	J	kg . m ² /s ²
Carga eléctrica	Coulomb	C	A . s
Diferencia de potencial eléctrico	Voltio	V	J/A . s
Frecuencia	Hertz	Hz	1/s (s ⁻¹)
Resistencia eléctrica	Ohm	Ω	V/A
Potencia	Watt (vatio)	W	J/s

21.2. Prefijos empleados en el sistema métrico y SI

yotta	[Y]	1 000 000 000 000 000 000 000 000	= 1×10^{24}
zetta	[Z]	1 000 000 000 000 000 000 000	= 1×10^{21}
exa	[E]	1 000 000 000 000 000 000	= 1×10^{18}
peta	[P]	1 000 000 000 000 000	= 1×10^{15}
tera	[T]	1 000 000 000 000	= 1×10^{12}
giga	[G]	1 000 000 000	= 1×10^9
mega	[M]	1 000 000	= 1×10^6
kilo	[k]	1 000	= 1×10^3
hecto	[h]	100	= 1×10^2
deca	[da]	10	= 1×10^1
		1	
deci	[d]	0,1	= 1×10^{-1}
centi	[c]	0,01	= 1×10^{-2}
mili	[m]	0,001	= 1×10^{-3}
micro	[μ]	0,000 001	= 1×10^{-6}
nano	[n]	0,000 000 001	= 1×10^{-9}
pico	[p]	0,000 000 000 001	= 1×10^{-12}
femto	[f]	0,000 000 000 000 001	= 1×10^{-15}
atto	[a]	0,000 000 000 000 000 001	= 1×10^{-18}
zepto	[z]	0,000 000 000 000 000 000 001	= 1×10^{-21}
yocto	[y]	0,000 000 000 000 000 000 000 001	= 1×10^{-24}

21.3. Constantes físicas

	Unidades del Sistema SI	Unidades tradicionales
Número de Avogadro, N_A	6.022×10^{23} part/mol	6.022×10^{23} part/mol
Constante de Faraday, F	96.487 C/ mol e ⁻	96.487 C/eq
Constante de Faraday, F	96.487 J/V mol e ⁻	23.06 kcal/V eq
Carga electrónica, e	1.60219×10^{-19} C	1.60219×10^{-19} C
Carga electrónica, e		4.80×10^{-10} esu
Masa del electrón, m_e	9.11×10^{-31} kg	9.11×10^{-28} g
Masa del electrón, m_e		0.00054859 uma
Masa del neutrón, m_n	1.67495×10^{-27} kg	1.67495×10^{-24} g
	1.008665 uma	
Masa del protón, m_p	1.6726×10^{-27} kg	1.6726×10^{-24} g
	1.007277 uma	
Constante de Planck, h	6.626×10^{-34} J s	6.626×10^{-27} erg s

	Unidades del Sistema SI	Unidades tradicionales
Constante de Rydberg, R_H	$1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$	$3.289 \times 10^{15} \text{ Hz}$
	$2.1799 \times 10^{-18} \text{ J}$	$2.1799 \times 10^{-11} \text{ erg}$
Velocidad de la luz, c	$2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$	$2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$
Constante de los gases, R	8.314 J/mol K	$0.08206 \text{ L atm/ mol K}$
Constante de Boltzman, k	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	$1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$
π	3.14159	
Aceleración gravedad, g	9.806 m/s	980.6 cm/s
Unidad de Masa Atómica, uma	$1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$	$1.6606 \times 10^{-24} \text{ g}$
Radio de Bohr, a_0	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$	0.52918 \AA
		5.2918 cm
Volumen molar (PTE)	$22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$	22.414 L/mol
	$22.414 \text{ dm}^3/\text{mol}$	
Relación entre carga y masa del electrón, e/m	$1.7588 \times 10^{11} \text{ C/kg}$	$1.7588 \times 10^8 \text{ C/g}$

21.4. Unidades comunes de fuerza* y presión

$$\begin{aligned}
 1 \text{ atmósfera} &= 760 \text{ mm Hg} \\
 &= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \\
 &= 14.70 \text{ libras por pulgada cuadrada}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} \\
 1 \text{ torr} &= 1 \text{ mm Hg} \\
 1 \text{ Pa} &= 1 \text{ Kg/m s}^2 = 1 \text{ N/m}^2
 \end{aligned}$$

(*) Fuerza: $1 \text{ N} = 1 \text{ kgm/s}^2$, es decir, es la fuerza que al aplicarse durante un segundo imprime a la masa de un kilogramo una velocidad de 1 metro por segundo.

Unidades comunes de energía

$$1 \text{ J}^* = 1 \times 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ cal}^{**} = 4.184 \text{ J} = 4.181 \times 10^7 \text{ erg}$$

$$= 4.129 \times 10^{-2} \text{ L atm}$$

$$= 2.612 \times 10^{19} \text{ eV}$$

$$1 \text{ erg} = 1 \times 10^{-7} \text{ J} = 2.3901 \times 10^{-8} \text{ cal}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.6022 \times 10^{-12} \text{ erg} = 96.487 \text{ kJ/mol}^{***}$$

$$1 \text{ L atm} = 24.217 \text{ cal} = 101.32 \text{ J} = 1.05506 \times 10^{10} \text{ erg} = 252.2 \text{ cal}$$

(*) Un Joule es la cantidad de trabajo dada cuando una fuerza aplicada de un Newton mueve un objeto a través de una distancia de un metro en la dirección de la fuerza.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2/\text{s}^2$$

(**) La cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C.

(***) Obsérvese que las demás unidades son por partícula y deben multiplicarse por 6.022×10^{23} para poderse comparar en forma estricta.

Unidades de longitud

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$$

Unidades de masa

$$1 \text{ uma} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

21.5. Calor latente (ΔH_{fus}) y temperatura de fusión (t_f), calor latente de vaporización (ΔH_{vap}) y temperatura de ebullición (t_e) de algunas sustancias, a presión de $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

Sustancia	t_f (°C)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	t_e (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Al	658	10,6	2467	284
Ca	851	9,33	1487	162
Cu	1083	13,0	2595	305
H ₂ O	0,0	6,02	100	40,7
Fe	1530	14,9	2735	354
Hg	-39	23,3	357	58,6
CH ₄ (metano)	-182	0,92	-164	--
C ₂ H ₅ OH (etanol)	-117	5,02	78,0	39,3
C ₆ H ₆ (benceno)	5,48	9,92	80,1	30,8
(C ₂ H ₅) ₂ O (eter etílico)	-116	7,66	35	26,0

21.6. Constantes crioscópicas (K_c), ebulloscópica (K_{eb}) y temperatura de fusión y ebullición a $1,013 \cdot 10^5$ Pa de algunos disolventes

Disolvente	Temperatura de fusión (°C)	K_c (°C, °K.Kg/mol)	Temperatura de ebullición (°C)	K_{eb} (°C, °K.Kg/mol)
Acetona (CH_3COCH_3)	-95,3	2,4	56,2	1,71
Benceno (C_6H_6)	5,5	5,12	80,1	2,53
Alcanfor ($C_{10}H_{16}O$)	179,8	39,7	204	5,61
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	-23,0	29,8	76,5	4,95
Ciclohexano (C_6H_{12})	6,5	20,1	80,7	2,79
Naftaleno ($C_{10}H_8$)	80,5	6,94	217,7	5,8
Fenol (C_6H_5OH)	43,0	7,27	182,0	3,04
Nitrobenceno ($C_6H_5NO_2$)	5,7	7,0	210,9	5,24
Agua (H_2O)	0,0	1,86	100,0	0,51
Acido acético (CH_3COOH)	16,6	3,9	117,9	2,93

21.7. Calor específico de algunas sustancias a distintas temperaturas (P= $1,013 \cdot 10^5$ Pa)

Sustancia	Calor específico (cal/g °C)
Al(s)	0°C: 0,2079 / 20°C: 0,214 / 100°C: 0,225
Ca(s)	0°C a 20°C: 0,145 *
Cu(s)	0°C: 0,0910 / 20°C: 0,0921 / 100°C: 0,0939
Fe(s)	0°C: 0,1043 / 20°C: 0,107 / 100°C: 0,115
Hg(l)	0°C: 0,03346 / 20°C: 0,03346 / 100°C: 0,03277
Pb(s)	0°C: 0,0297 / 20°C: 0,0306 / 100°C: 0,0320
Ag(s)	0°C: 0,0557 / 20°C: 0,0558 / 100°C: 0,0564
Au(s)	0°C: 0,0302 / 25°C: 0,0308 / 100°C: 0,0314
C(diamante)	0°C: 0,1044 / 20°C: 0,12
C(grafito)	20°C: 0,17 / 85°C: 0,177
H_2O (S), hielo	-20°C a 0°C: 0,499 *
H_2O (l), agua	0°C: 1,0074 / 20°C: 0,9988 / 100°C: 1,0069
H_2O (g), vapor de agua	100°C: 0,4820 / 120°C: 0,4769 / 140°C: 0,4741
C_2H_5OH (l), etanol	0°C: 0,535 / 25°C: 0,581
C_2H_5OH (g), etanol	90°C: 0,406

(*) Valor promedio en el intervalo de la temperatura indicada

21.8. Presión de vapor del agua a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Presión (Pa)	Temperatura (°C)	Presión (Pa)
0	0,0061 10 ⁵	19	0,0219 10 ⁵
1	0,0065 10 ⁵	20	0,0233 10 ⁵
2	0,0070 10 ⁵	21	0,0249 10 ⁵
3	0,0076 10 ⁵	22	0,0263 10 ⁵
4	0,0081 10 ⁵	23	0,0281 10 ⁵
5	0,0086 10 ⁵	24	0,0298 10 ⁵
6	0,0093 10 ⁵	25	0,0317 10 ⁵
7	0,0099 10 ⁵	26	0,0335 10 ⁵
8	0,0106 10 ⁵	27	0,0356 10 ⁵
9	0,0114 10 ⁵	28	0,0377 10 ⁵
10	0,0122 10 ⁵	29	0,0399 10 ⁵
11	0,0130 10 ⁵	30	0,0424 10 ⁵
12	0,0139 10 ⁵	31	0,0449 10 ⁵
13	0,0149 10 ⁵	32	0,0476 10 ⁵
14	0,0159 10 ⁵	33	0,0502 10 ⁵
15	0,0170 10 ⁵	34	0,0532 10 ⁵
16	0,0181 10 ⁵	35	0,0562 10 ⁵
17	0,0193 10 ⁵	-	-
18	0,0206 10 ⁵	100	1,0130 10 ⁵

21.9. Densidad del agua líquida entre 0°C y 100°C

Presión externa: 1 atm = 101 325 Pa

Temp °C	Densidad kg / m ³	Temp °C	Densidad kg / m ³	Temp °C	Densidad kg / m ³
0 (hielo)	917,00	33	994,76	67	979,34
0	999,82	34	994,43	68	978,78
1	999,89	35	994,08	69	978,21
2	999,94	36	993,73	70	977,63
3	999,98	37	993,37	71	977,05
4	1000,00	38	993,00	72	976,47
5	1000,00	39	992,63	73	975,88
6	999,99	40	992,25	74	975,28
7	999,96	41	991,86	75	974,68
8	999,91	42	991,46	76	974,08
9	999,85	43	991,05	77	973,46
10	999,77	44	990,64	78	972,85
11	999,68	45	990,22	79	972,23
12	999,58	46	989,80	80	971,60
13	999,46	47	989,36	81	970,97
14	999,33	48	988,92	82	970,33
15	999,19	49	988,47	83	969,69
16	999,03	50	988,02	84	969,04
17	998,86	51	987,56	85	968,39
18	998,68	52	987,09	86	967,73
19	998,49	53	986,62	87	967,07
20	998,29	54	986,14	88	966,41
21	998,08	55	985,65	89	965,74
22	997,86	56	985,16	90	965,06
23	997,62	57	984,66	91	964,38
24	997,38	58	984,16	92	963,70
25	997,13	59	983,64	93	963,01
26	996,86	60	983,13	94	962,31
27	996,59	61	982,60	95	961,62
28	996,31	62	982,07	96	960,91
29	996,02	63	981,54	97	960,20
30	995,71	64	981,00	98	959,49
31	995,41	65	980,45	99	958,78
32	995,09	66	979,90	100	958,05

21.10. Constantes de equilibrio en solución acuosa

Los datos de las tablas que se dan a continuación han sido tomados a $T = 298.5 \text{ K}$ y las unidades utilizadas son atmósferas para la presión; moles/litro para las concentraciones.

Ag	Keq
$1/2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	$2.6 \cdot 10^{-8}$
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1.8 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$5.0 \cdot 10^{-13}$
$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$8.7 \cdot 10^{-17}$
$\text{AgBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{BrO}_3^-$	$5.4 \cdot 10^{-5}$
$\text{AgIO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$	$3.1 \cdot 10^{-8}$
$\text{AgCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-15}$
$\text{AgNO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_2^-$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2.3 \cdot 10^{-18}$
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-50}$
$\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$

Ag	Keq
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$8.0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$4.2 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ag}(\text{SCN}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-19}$
$\text{AgCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$3.9 \cdot 10^{-26}$
$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 4\text{Ag}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$8.5 \cdot 10^{-45}$
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$8.0 \cdot 10^{-12}$

Al	Keq
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.2 \cdot 10^{-32}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-19}$
$\text{Al}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$8.4 \cdot 10^{-10}$

Al	Keq
$\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$6.8 \cdot 10^{-33}$
$\text{AlF}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$1.4 \cdot 10^{-20}$
$\text{AlPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$5.8 \cdot 10^{-19}$

As	Keq
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	$6.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{As}(\text{OH})_2^+$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-3}$

As	Keq
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$3.0 \cdot 10^{-12}$

Au	Keq
$\text{Au}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-39}$
$\text{AuCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^-$	$5.0 \cdot 10^{-27}$

Au	Keq
$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.9 \cdot 10^{-3}$
$\text{Au}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$6.3 \cdot 10^{-42}$

B	Keq
$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-9}$

B	Keq
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{BO}_3^-$	$1.0 \cdot 10^{-3}$

Ba	Keq
$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{BaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5.1 \cdot 10^{-9}$
$\text{BaCrO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$
$\text{BaF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ba(IO}_3)_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$1.5 \cdot 10^{-9}$

Ba	Keq
$\text{BaC}_2\text{O}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ba(HPO}_4)_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ba}_3\text{(PO}_4)_2\text{(s)} \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$6.0 \cdot 10^{-39}$
$\text{BaSO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ba(BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$

Be	Keq
$\text{Be(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$	1.010^{-21}

Be	Keq
$\text{Be(OH)}_2\text{(s)} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Be(OH)}_4]^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$

Bi	Keq
$\text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOH}^{2+} + \text{H}^+$	$2.6 \cdot 10^{-2}$

Bi	Keq
$\text{BiOCl(s)} \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{Cl}^-$	$7.6 \cdot 10^{-9}$

Br	Keq
$\text{Br}_2\text{(dis)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$7.2 \cdot 10^{-9}$
$\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}^+$	$2.0 \cdot 10^{-9}$

Br	Keq
$\text{Br}_3^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{(l)} + \text{Br}^-$	$6.7 \cdot 10^{-1}$

C	Keq
$\text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(dis)}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$
$\text{CO}_2\text{(dis)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4.3 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4.7 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1.8 \cdot 10^{-5}$

C	Keq
$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$5.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$5.9 \cdot 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6.4 \cdot 10^{-5}$

Ca	Keq
$\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4.7 \cdot 10^{-9}$
$\text{CaCrO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$7.1 \cdot 10^{-4}$
$\text{CaF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$4.9 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ca(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca(IO}_3)_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$7.0 \cdot 10^{-7}$

Ca	Keq
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ca}_3\text{(PO}_4)_2\text{(s)} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$2.0 \cdot 10^{-29}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CaHPO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Cd	Keq
$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$	$4.5 \cdot 10^{-15}$
$\text{CdCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$
$\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-28}$
$\text{Cd}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$2.3 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2.5 \cdot 10^{-7}$

Cd	Keq
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.2 \cdot 10^{-18}$
$\text{CdC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$
$\text{CdCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 2\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$4.2 \cdot 10^{-18}$
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$2.5 \cdot 10^{-33}$

Cl	Keq
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{dis})$	$6.0 \cdot 10^{-2}$
$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$3.4 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cl}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-2}$

Cl	Keq
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{dis})$	$6.0 \cdot 10^{-2}$
$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$3.4 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cl}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-2}$

Co	Keq
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^{-16}$
$\text{CoS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5.0 \cdot 10^{-22}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$

Co	Keq
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^{-43}$
$\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} + \text{Na}^+ + 2\text{K}^+$	$2.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$2.2 \cdot 10^{-34}$
$\text{CoCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$

Cr	Keq
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-30}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$4.0 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CrCl}^{2+}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$

Cr	Keq
$\text{CrCl}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CrCl}_2^+$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CrBr}^{2+}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{IO}_3^-$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
$2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$3.39 \cdot 10^1$

Cu	Keq
$\text{CuCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{CuBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Br}^-$	$5.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{CuI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-49}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{CuCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$	$3.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{I}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-16}$

Cu	Keq
$\text{Cu}(\text{SCN}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{SCN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^-$	$4.0 \cdot 10^{-30}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-19}$
$\text{CuS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$8.0 \cdot 10^{-37}$
$\text{CuCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{CuCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4.0 \cdot 10^{-14}$
$\text{CuCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{CN}^-$	$3.5 \cdot 10^{-20}$

F	Keq
$\text{HF}(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$6,8 \cdot 10^{-4}$

F	Keq
$\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$	3.86

Fe	Keq
$\text{FeCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-24}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-15}$
$\text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-19}$
$\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+ + \text{Cl}^-$	10
$\text{FeCl}_2^+ \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + \text{Cl}^-$	0.22
$\text{FeCl}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$	0.22
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-31}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-37}$

Fe	Keq
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-20}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{-36}$
$\text{FePO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$1.3 \cdot 10^{-22}$
$\text{FeSCN}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$	$8.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{FeF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{F}^-$	$2.4 \cdot 10^{-6}$

I	Keq
$\text{I}_2(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{HIO}$	$4.6 \cdot 10^{-13}$
$\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-$	1.04

I	Keq
$\text{HIO} \rightleftharpoons \text{IO}^- + \text{H}^+$	$2.3 \cdot 10^{-11}$
$\text{HIO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$

K	Keq
$\text{K}_2\text{PtCl}_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{K}^+$	$3.0 \cdot 10^{-5}$

K	Keq
$\text{KClO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{K}^+$	$8.9 \cdot 10^{-3}$

Li	Keq
$\text{LiF}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{F}^-$	$5.0 \cdot 10^{-3}$

Li	Keq
$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$

Na	Keq
$\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	$3.2 \cdot 10^{-1}$

H	Keq
$\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{dis})$	$7.8 \cdot 10^{-4}$

H	Keq
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.1 \cdot 10^{-14}$

Hg	Keq
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1.4 \cdot 10^{-18}$
$\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Br}^-$	$6.2 \cdot 10^{-23}$
$\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^-$	$5.2 \cdot 10^{-29}$
$\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$1.3 \cdot 10^{-18}$
$\text{Hg}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3.5 \cdot 10^{-17}$
$\text{Hg}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Hg}_2\text{HPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$
$\text{Hg}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-45}$
$\text{Hg}_2(\text{CN})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{CN}^-$	5.10^{-40}
$(\text{Hg}_2)_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.9 \cdot 10^{-37}$
$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{SCN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-20}$

Hg	Keq
$\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$	$2.8 \cdot 10^{-26}$
$\text{HgS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-52}$
$\text{HgCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^- + \text{Cl}^-$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$\text{HgCl}_3^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{dis}) + \text{Cl}^-$	$1.4 \cdot 10^{-1}$
$\text{HgCl}_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
$\text{HgCl}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^-$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
$\text{HgBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^-$	$1.3 \cdot 10^{-19}$
$\text{HgBr}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2.0 \cdot 10^{-22}$
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4.0 \cdot 10^{-42}$
$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{SCN}^-$	$3.0 \cdot 10^{-20}$
$\text{HgI}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5.3 \cdot 10^{-31}$
$\text{HgI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$	$2.9 \cdot 10^{-29}$

Mg	Keq
$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$8.9 \cdot 10^{-12}$
$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Mg}(\text{HPO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$

Mg	Keq
$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$
$\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$	$6.0 \cdot 10^{-9}$

Mn	Keq
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7.0 \cdot 10^{-15}$
$\text{MnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$9.0 \cdot 10^{-11}$

Mn	Keq
$\text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5.6 \cdot 10^{-16}$
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$4.4 \cdot 10^{-7}$

N	Keq
$\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{dis})$	50.0
$\text{NH}_3(\text{dis}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-5}$

N	Keq
$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$4.5 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightleftharpoons \text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{NH}_4^+$	$9.0 \cdot 10^{-6}$

Ni	Keq
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.6 \cdot 10^{-16}$
$\text{NiCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{NiS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-21}$

Ni	Keq
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1.8 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1.0 \cdot 10^{-22}$

O	Keq
$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(\text{dis})$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
$OH^- \rightleftharpoons O^{2-} + H^+$	$< 10^{-36}$

P	Keq
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$4.5 \cdot 10^{-4}$
$H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H^+$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
$H_2PO_3^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H^+$	$2.0 \cdot 10^{-7}$

Pb	Keq
$Pb(OH)_2(s) \rightleftharpoons Pb(OH)_2(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$Pb(OH)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
$Pb(OH)_3^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 3OH^-$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
$Pb(OH)^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^-$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
$PbS(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$	$7.0 \cdot 10^{-29}$
$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-16}$
$PbCO_3(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	$1.5 \cdot 10^{-13}$
$Pb_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$	$3.0 \cdot 10^{-44}$

Pd	Keq
$PdCl_4^{2-} \rightleftharpoons Pd^{2+} + 4Cl^-$	$7.1 \cdot 10^{-12}$

Pt	Keq
$PtBr_4^{2-} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 4Br^-$	$1.5 \cdot 10^{-21}$
$PtCl_4^{2-} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 4Cl^-$	$8.9 \cdot 10^{-16}$

S	Keq
$H_2S(g) \rightleftharpoons H_2S(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$H_2S(\text{dis}) \rightleftharpoons HS^- + H^+$	$9.1 \cdot 10^{-8}$
$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$	$1.2 \cdot 10^{-12}$
$SO_2(g) \rightleftharpoons SO_2(\text{dis})$	1.84

O	Keq
$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$	$1.5 \cdot 10^{-12}$
$HO_2^- \rightleftharpoons O_2^{2-} + H^+$	$<< 10^{-12}$

P	Keq
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	$6.2 \cdot 10^{-8}$
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	$1.0 \cdot 10^{-12}$

Pb	Keq
$Pb(CH_3COO)_2^{(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2CH_3COO^-$	$1.0 \cdot 10^{-2}$
$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
$PbBr_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Br^-$	$4.6 \cdot 10^{-6}$
$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$	$7.0 \cdot 10^{-9}$
$PbF_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^-$	$3.7 \cdot 10^{-8}$
$Pb(BrO_3)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2BrO_3^-$	$7.9 \cdot 10^{-6}$
$Pb(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2IO_3^-$	$2.5 \cdot 10^{-13}$
$Pb_2Fe(CN)_6 \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$	$9.5 \cdot 10^{-19}$

Pd	Keq
$PdCl_6^{2-} \rightleftharpoons Pd^{4+} + 6Cl^-$	$1.1 \cdot 10^{-24}$

Pt	Keq
$PtI_6^{2-} \rightleftharpoons Pt^{4+} + 6I^-$	$1.0 \cdot 10^{-19}$
$Pt(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 4NH_3$	$5.9 \cdot 10^{-10}$

S	Keq
$SO_2(\text{dis}) + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$	$1.26 \cdot 10^{-2}$

Sb	Keq
$\text{HSb(OH)}_6 \rightleftharpoons \text{Sb(OH)}_6^- + \text{H}^+$	$4.0 \cdot 10^{-5}$

Si	Keq
$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^- + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-10}$

Se	Keq
$\text{H}_2\text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(dis)}$	$9.4 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{Se(dis)} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}^+$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
$\text{HSe}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-14}$

Sn	Keq
$\text{Sn(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn(OH)}_2(\text{dis})$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sn(OH)}_2(\text{dis}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-21}$
$\text{Sn(OH)}^+ \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Sn(OH)}_3^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$1.0 \cdot 10^{-26}$

Sr	Keq
$\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
$\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{SrF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
$\text{SrHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$

Te	Keq
$\text{H}_2\text{Te(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te(dis)}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$
$\text{H}_2\text{Te(dis)} \rightleftharpoons \text{HTe}^- + \text{H}^+$	$2.3 \cdot 10^{-3}$

Tl	Keq
$\text{TlCl(s)} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	$1.82 \cdot 10^{-4}$
$\text{TlI(s)} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{I}^-$	$5.9 \cdot 10^{-6}$
$\text{Tl}_2\text{S(s)} \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + \text{S}^{2-}$	$6.7 \cdot 10^{-22}$
$\text{TlBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{BrO}_3^-$	$1.7 \cdot 10^{-4}$

Si	Keq
$\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-12}$

Se	Keq
$\text{H}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}^+$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
$\text{HSeO}_3^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
$\text{HSeO}_4^- \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$8.9 \cdot 10^{-3}$

Sn	Keq
$\text{SnS(s)} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \cdot 10^{-26}$
$\text{SnI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{I}^-$	$8.3 \cdot 10^{-6}$
$\text{SnF}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 6\text{F}^-$	$1.0 \cdot 10^{-18}$

Sr	Keq
$\text{Sr(C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$5.6 \cdot 10^{-8}$
$\text{Sr(HCO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	$1.8 \cdot 10^{-6}$
$\text{Sr(IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$1.0 \cdot 10^{-31}$
$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$4.3 \cdot 10^{-19}$

Te	Keq
$\text{HTe}^- \rightleftharpoons \text{Te}^{2-} + \text{H}^+$	$1.0 \cdot 10^{-11}$

Tl	Keq
$\text{TlBr(s)} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$	$3.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Tl}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$9.8 \cdot 10^{-13}$
$\text{Tl(SCN)} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{SCN}^-$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Tl(IO}_3)_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{IO}_3^-$	$3.1 \cdot 10^{-6}$

V	Keq
$V_2O_5 + 2H^+ \rightleftharpoons 2VO_2^+ + H_2O$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
$VO_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons H_3VO_4(aq) + H^+$	$6.1 \cdot 10^{-4}$
$H_3VO_4 \rightleftharpoons H_2VO_4^- + H^+$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
$H_2VO_4^- \rightleftharpoons HVO_4^{2-} + H^+$	$9.1 \cdot 10^{-9}$

V	Keq
$HVO_4^{2-} \rightleftharpoons VO_4^{3-} + H^+$	$1.0 \cdot 10^{-13}$
$3HVO_4^{2-} \rightleftharpoons V_3O_9^{3-} + 3OH^-$	$3.8 \cdot 10^{-11}$

Zn	Keq
$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
$Zn(OH)_2(dis) \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + OH^-$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
$Zn(OH)^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + OH^-$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$Zn(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2(dis) + 2OH^-$	$4.8 \cdot 10^{-8}$
$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(s) \rightleftharpoons 3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-} + 4H_2O$	$5.0 \cdot 10^{-36}$
$Zn(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2IO_3^-$	$3.9 \cdot 10^{-6}$
$Zn_2Fe(CN)_6 \rightleftharpoons 2Zn^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$	$2.1 \cdot 10^{-16}$

Zn	Keq
$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$3.4 \cdot 10^{-10}$
$Zn(CN)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2CN^-$	$3.0 \cdot 10^{-16}$
$Zn(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$1.7 \cdot 10^{-27}$
$ZnCl_2(dis) \rightleftharpoons ZnCl^+ + Cl^-$	3.16
$ZnCl_3^- \rightleftharpoons ZnCl_2(dis) + Cl^-$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$ZnCl_4^{2-} \rightleftharpoons ZnCl_3^- + Cl^-$	$1.0 \cdot 10^1$
$ZnCl^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cl^-$	3.16
$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	$8.7 \cdot 10^{-23}$

21.11. Potenciales de ionización de los elementos al estado gaseoso

Es la energía que se pone en juego cuando un número de átomos gaseosos igual al número de Avogadro N, libera un electrón cada uno.

(Las energías están expresadas en KJ/mol)

Elemento	I ₁	I ₂	I ₃
Ac	499	-	-
Ag	731	2074	3360
Al	577.6	1817	2552
Ar	1521	2666	3931
As	947	1798	2735
Au	890.1	1980	2893
B	800.7	2427	3659
Ba	502.9	965.3	-
Be	899.5	1757	14847
Bi	703.3	1610	2466
Br	1140	2100	3473
C	1086	2353	4620

Elemento	I ₁	I ₂	I ₃
Ca	589.8	1145	4912
Cd	867.7	1631	3616
Ce	527.4	1047	1949
Cl	1251	2297	3822
Co	758	1646	3232
Cr	652.9	1592	2987
Cu	745.5	1958	3553
Cs	375.7	2420	-
Dy	571.9	1126	2200
F	1681	3374	6050
Fe	759.4	1561	2957

[continúa. pág. sgte.]

Elemento	I_1	I_2	I_3	Elemento	I_1	I_2	I_3
[continuación]				Rh	720	1745	2997
Ga	578.8	1979	2963	Rn	1037	-	-
Gd	592.6	1167	2010	Ru	711	1617	2747
Ge	762.2	1537	3301	S	999.6	2251	3360
H	1312	-	-	Sb	833.8	1595	2441
He	2372	5251	-	Sc	631	1235	2389
Hf	680	1440	2248	Se	941	2045	2974
Hg	1007	1810	3300	Si	786.5	1577	3230
I	1008	1846	3184	Sn	708.6	1412	2943
In	558.3	1821	2704	Sr	549.5	1064	4207
Ir	880	-	-	Ta	761	-	-
K	418.9	3051	4411	Tb	564.7	1112	2114
Kr	1351	2368	3565	Te	869.3	1790	2698
La	538.1	1067	1850	Th	587	-	1930
Li	520.3	7298	11810	Ti	658	1310	2652
Mg	737.8	1451	7732	Tl	589.4	1971	2878
Mn	717.4	1509	3248	U	584	-	-
Mo	685	1558	2620	V	650	1414	2828
N	1402	2856	4575	W	770	-	-
Pr	523.2	1018	2086	Xe	1170	2047	3097
Pt	870	1791	-	Y	616	1181	1980
Ra	509.4	971.9	-	Yb	603.4	1176	2415
Rb	403	2632	3859	Zn	906.4	1733	3832
Re	760	-	-				

21.12. Afinidad electrónica de algunos elementos al estado gaseoso en kJ/mol

Es la energía que se libera o absorbe cuando un número de átomos gaseosos igual al número de Avogadro N , captan un electrón cada uno.

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)

21.13. Energías de hidratación de iones gaseosos en kJ/mol

Es la energía que acompaña a la hidratación de un ión gaseoso.

Elemento	Eh	Elemento	Eh	Elemento	Eh
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)

21.14. Calores de Sublimación en KJ/mol

Es la energía puesta en juego para sublimar un mol de átomos al estado sólido.

Elemento	ΔH_s°	Elemento	ΔH_s°	Elemento	ΔH_s°	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		

21.15. Energías de enlace en kJ/mol

Es la energía que se pone en juego cuando se forma un mol de enlace covalente a partir de los átomos al estado gaseoso.

Enlace	E_E	Enlace	E_E	Enlace	E_E
H-H	-435.1	C=O (ald)	-734.4	Na-Na (gas)	-72.4
H-B	-389.5	C=O (cet)	-748.9	Si-Si	-209.2
H-C	-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	-498.3	F-Si	-539.7
Li-Li (gas)	-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	-336	O-F	-188.3	C=N	-606.7
C≡C	-612.5	O-Cl	-202.9	C≡N	-891.2
C-Si	-313.8	C-N	-284.5	C-O	-355.6

21.16. Energías reticulares en kJ/mol

Es la energía que se pone en juego para formar un mol de cristal iónico, a partir de los iones gaseosos en sus estados fundamentales.

Metales alcalinos

Iones (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

Iones (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

Iones (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"

Iones (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

21.17. Datos termodinámicos a 298 k de sustancias inorgánicas.

Es el calor que se pone en juego cuando se forma un mol de compuestos partir de sus elementos al estado tipo.

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
Ag(s)	0	0	42.55
Ag ₂ O(s)	-31.05	-11.20	121.3
AgBr(s)	-100.37	-96.90	107.1
AgCl(s)	-127.7	-109.79	96.2
AgF(s)	-204.7	-	-
AgI(s)	-61.84	-66.19	115.5
AgNO ₃ (s)	-124.39	-33.41	140.92
Al (s)	0	0	28.33
Al ₂ O ₃ (s)	-1675.7	-1582.3	50.92
Al(OH) ₃ (s)	-1276	-	-
AlCl ₃ (s)	-704.2	-628.8	110.67
As (S, gris)	0	0	35.1
As ₂ O ₅ (s)	-924	-782.3	105.4
As ₄ O ₆ (s)	-1312	-	-
AsH ₃ (g)	66.4	68,9	222,8
As ₂ S ₃ (s)	-169.0	-168.6	163.6
B(s)	0	0	5.86
B ₂ O ₃ (s)	-1272.8	-1193.7	53.97
BF ₃ (g)	-1137.0	-1120.3	254.12
BBr ₃ (l)	-239	-	-
BCl ₃ (l)	-427	-	-
BF ₃ (g)	-1137	-1120.3	254.12
Ba(s)	0	0	62.8

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
Ba(NO ₃) ₂	-992	- 792,6	214
Ba(OH) ₂	-944.7	-	-
BaBr ₂ (s)	-757.3	-736,8	146,0
BaCl ₂ (s)	-858.6	- 806,7	123,7
BaCO ₃ (s)	-1216.3	-1137.6	112.1
BaF ₂ (s)	-1207.1	-1156,8	96,4
BaH ₂ (s)	-178.7	- 138,2	63
BaI ₂ (s)	-602.1	-	-
BaO(s)	-553.5	-525.1	70.42
BaO ₂ (s)	-634.3	-	-
BaS(s)	-460	- 456	78,2
BaSO ₄ (s)	-1473.2	- 1362,2	132,2
Be(OH) ₂ (s)	-902.8	- 815,0	45,5
Be ₂ C(s)	-117.1	-	-
BeBr ₂ (s)	-353.5	-	108
BeCl ₂ (s)	-490.3	- 445,6	75,8
BeCO ₃ (s)	-1025.1	-	-
BeF ₂ (s)	-1026.7	- 979,4	53,4
BeH ₂ (s)	-19.25	-	-
BeI ₂ (s)	-192.4	-	121
BeO(s)	-609.6	- 580,1	13,8
BeS(s)	-234.3	-	34
BeSO ₄ (s)	-1205.2	- 1093,8	77,9
Bi ₂ O ₃ (s)	-573.9	- 493,7	151,5
BiH ₃ (g)	277.8	-	-
BiOCl(s)	-369.3	- 322,1	120,5
Br ₂ (l)	0	0	152.23
C(s, grafito)	0	0	5.740
C(s, diamante)	1.895	2.900	2.377
C ₂ H ₂ (g)	226.7	209.9	200.9
C ₂ H ₄ (g)	52.4	68.4	219.3
CCl ₄ (l)	-135.44	-65.21	216.40
CF ₄ (g)	-6	-	-
CH ₄ (g)	-74.85	-50.5	186.3
CO(g)	-110.53	-137.17	197.67
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74
HCN(l)	108.87	124.97	112.84
HCN(g)	135.1	124.7	201.78
CS ₂ (l)	89.70	65.27	153.34

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
Ca(s)	0	0	41.42
Ca(NO ₃) ₂	-938.4	-742,8	193.2
Ca(OH) ₂ (s)	-986.09	-898.49	83.39
CaC ₂ (s)	-59.8	-64.9	69.96
CaCO ₃ (s, calcita)	-1206.9	-1128.8	92.9
CaCO ₃ (s, aragonita)	-1207.1	-1127.8	88.7
CaH ₂ (s)	-186.2	-147.3	42
CaO(s)	-635.09	-604.03	39.79
CaSO ₄ (s)	-1434	-1321.79	106.7
CaF ₂ (s)	-1219.6	-1167.3	68.87
CaCl ₂ (s)	-795.8	-748.1	104.6
CaBr ₂ (s)	-682.8	-663.6	130
Cd(OH) ₂ (s)	-561	-473.6	96
CdO(s)	-258	-228.7	54.8
CdS(s)	-162	-156.5	64.9
Cl ₂ (g)	0	0	223.07
Co(OH) ₂	-453	-454.3	79
CoO(s)	-211	-214.2	53
Cr ₂ O ₃ (s)	-1139	-1058.1	81.2
CrCl ₃ (s)	-556	-486.1	123
CrF ₃ (s)	-1159	-1088	93.9
CrO ₃ (s)	-589	-	-
Cs(s)	0	0	85.15
Cs ₂ CO ₃ (s)	-1119	-	-
Cs ₂ S(s)	-339	-	-
Cs ₂ SO ₄ (s)	-1420	-1323.6	211.9
Cs ₂ O (s)	-345.8	-308.2	146.9
CsBr(s)	-395	-	-
CsCl(s)	-433	-414.5	101.2
CsF(s)	-554.7	-525.5	92.8
CsI(s)	-337	-340.6	123.1
CsNO ₃ (s)	-494.2	-406.5	155.2
CsO ₂ (s)	-290	-	-
CsOH(s)	-407	-371.8	104.2
Cu(s)	0	0	33.15
Cu ₂ O(s)	-168.6	-146.0	93.14
Cu ₂ S(s)	-81	-86.2	120.9
CuCl(s)	-137	-119.9	86.2
CuCl ₂ (s)	-218	-	-

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
CuO(s)	-157.3	-129.7	42.63
CuS(s)	-53	-53.6	66.5
CuSO ₄ (s)	-771.36	-661.8	109
D ₂ (g)	0	0	144.96
D ₂ O(g)	-249.20	-234.54	198.34
D ₂ O(l)	-294.60	-243.44	75.94
F ₂ (g)	0	0	202.78
Fe (s)	0	0	27.28
Fe(CO) ₅ (l)	-774	-	-
Fe ₂ O ₃ (s)	-824.2	-742.2	87.40
FeO(s)	-272	-	-
FeS(s)	-100.0	-100.4	60.29
GeO ₂ (s)	-537	-521.4	39.7
H ₂ (g)	0	0	130.68
H ₂ O(g)	-241.82	-228.57	188.83
H ₂ O(l)	-285.83	-237.13	69.91
H ₂ O ₂ (l)	-187.78	-120.35	109.6
HBr(g)	-36.40	-53.45	198.70
HCl(g)	-92.31	-95.30	186.91
HF(g)	-271.1	-273.2	173.78
HI (g)	26.48	1.70	206.59
S(s, rómbico)	0	0	31.80
S(s, monoclinico)	0.33	0.1	32.6
S ₈ (g)	102.2	49.6	430.4
H ₂ S(g)	-20.63	-33.56	205.79
SO ₂ (g)	-296.83	-300.19	248.22
SO ₃ (g)	-395.72	-371.06	256.76
H ₂ SO ₄ (l)	-813.99	-690.00	156.90
S ₂ Cl ₂ (l)	-59.4	-	-
SCl ₂ (l)	-50.2	-	-
SF ₄ (g)	-774.14	-730.66	291.64
SF ₆ (g)	-1219.7	-1115.64	291.43
H ₂ Se(g)	29.7	-	-
H ₂ Te(g)	99.6	-	-
P(s, blanco)	0	0	41.09
P ₄ (g)	58.91	24.44	279.98
H ₃ PO ₄ (s)	-1277.8	-	-
PH ₃ (g)	5.4	13.4	210.23
P ₄ O ₁₀ (s)	-2984.0	-2697.0	228.86

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
$\text{PCl}_3(\text{l})$	-319.7	-272.3	217.18
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-287.0	-267.8	311.78
$\text{PCl}_5(\text{s})$	-443.1	-	-
$\text{PCl}_5(\text{g})$	-374.9	-305.0	364.6
$\text{Hg}(\text{l})$	0	0	76.02
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$	-265.22	-210.75	192.5
$\text{HgO}(\text{s})$	-90.83	-58.54	70.29
$\text{HgS}(\text{s})$ negro	-50	-	-
$\text{HgS}(\text{s})$ rojo	-58.2	-50.6	82.4
$\text{I}_2(\text{s})$	0	0	116.14
$\text{K}(\text{s})$	0	0	64.18
$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1150.2	-	-
$\text{K}_2\text{S}(\text{s})$	-380.7	-364.0	105
$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1433.7	-1321.4	175.6
$\text{KBr}(\text{s})$	-393.80	-380.66	95.90
$\text{KCl}(\text{s})$	-436.75	-409.14	82.59
$\text{KCN}(\text{s})$	-113.5	-	-
$\text{KF}(\text{s})$	-567.27	-537.75	66.57
$\text{KH}(\text{s})$	-57.82	-53.01	50.21
$\text{KI}(\text{s})$	-327.90	-324.89	106.32
$\text{KNO}_3(\text{s})$	-492.7	-394.9	133.1
$\text{KO}_2(\text{s})$	-284.5	-240.6	122.5
$\text{K}_2\text{O}(\text{s})$	-363.2	-322.1	94.1
$\text{K}_2\text{O}_2(\text{s})$	-495.8	-429.8	113.0
$\text{KOH}(\text{s})$	-424.76	-379.08	78.9
$\text{KClO}_3(\text{s})$	-397.73	-296.25	143.1
$\text{KClO}_4(\text{s})$	-432.75	-303.09	151.0
$\text{Li}_2\text{C}_2(\text{s})$	-59.4	-	-
$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1215.6	-	-
$\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$	-598.73	-561.2	37.6
$\text{Li}_2\text{S}(\text{s})$	-445.6	-	-
$\text{Li}_2\text{SO}_3(\text{s})$	-1169.0	-	-
$\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1434.4	-1321.7	115.1
$\text{Li}_3\text{N}(\text{s})$	-198.7	-	-
$\text{LiBr}(\text{s})$	-350.91	-342	74.3
$\text{LiCl}(\text{s})$	-408.27	-384.4	59.3
$\text{LiF}(\text{s})$	-612.96	-587.7	35.7
$\text{LiH}(\text{s})$	-90.65	-	-
$\text{LiI}(\text{s})$	-271.08	-270.3	86.8

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
LiNO ₃ (s)	-482.33	-381.1	90
LiOH	-487.85	-	-
Mg(s)	0	0	32.68
Mg(NO ₃) ₂	-790.2	-589.4	164
Mg(OH) ₂ (s)	-924	-	-
MgBr ₂ (s)	-524.3	-503.8	117.2
MgCl ₂ (s)	-641	-591.8	89.6
MgCO ₃ (s)	-1095.8	-1012.1	65.7
MgF ₂ (s)	-1124	-1071.1	57.2
MgH ₂ (s)	-76.2	-36.7	31.1
MgI ₂ (s)	-364	-358.2	129.7
MgO(s)	-601.70	-569.43	26.94
MgS(s)	-345	-341.8	50.3
MgSO ₄ (s)	-1261	-1170.6	91.6
MnCl ₂ (s)	-481	-440.5	118.2
MnF ₂ (s)	-793	-	-
MnO ₂ (s)	-520	-465.1	53.1
N ₂ (g)	0	0	191.61
N ₂ O(g)	82.05	104.20	219.85
N ₂ O ₃ (g)	83.7	-	-
N ₂ O ₄ (g)	9.16	97.89	304.29
N ₂ O ₅ (s)	-43.1	113.9	178.2
NO(g)	90.25	86.55	210.76
NO ₂ (g)	33.18	51.31	240.06
HNO ₃ (l)	-174.10	-80.71	155.60
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45
NH ₄ NO ₃ (s)	-365.56	-183.87	151.08
NH ₄ Cl(s)	-314.43	-202.87	94.6
Na(s)	0	0	51.21
Na ₂ C ₂ (s)	17.2	-	-
Na ₂ CO ₃	-1130.9	-	-
Na ₂ O(s)	-418.0	-379.1	75.04
Na ₂ O ₂ (s)	-513.4	-449.6	94.8
NaO ₂ (s)	-260.7	-218.7	115.9
Na ₂ S(s)	-372.4	-349.8	83.7
Na ₂ SO ₃ (s)	-1190.4	-1012.5	145.9
Na ₂ SO ₄ (s)	-1381.1	-1270.2	149.6
NaBr(s)	-361.06	-348.98	86.82
NaCl(s)	-411.15	-384.12	72.13

Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
NaCN(s)	-90.71	-	-
NaF(s)	-573.63	-546.3	51.1
NaH(s)	-56.44	-33.55	40.02
NaI (s)	-287.78	-286.06	98.53
NaNO ₂ (s)	-359.4	-	-
NaNO ₃ (s)	-424.8	-	-
NaOH(s)	-425.61	-379.49	64.46
Ni(OH) ₂ (s)	-538	-	-
NiO(s)	-244	-	-
O ₂ (g)	0	0	205.14
O ₃ (g)	142.7	163.2	238.93
Pb(s)	0	0	64.81
PbCl ₂ (s)	-359	-314.1	136
PbO(s)	-219.4	-189.3	66.3
PbO ₂ (s)	-277.4	-217.33	68.6
PbS(s)	-94,31	-	-
PbSO ₄ (s)	-919.94	-813.14	148.57
PbBr ₂ (s)	-278.7	-261.92	161.5
Rb (s)	0	0	76.8
Rb(OH)(s)	-413.8	-	-
Rb ₂ CO ₃ (s)	-1128	-	-
Rb ₂ S(s)	-348	-	-
Rb ₂ SO ₄ (s)	-1424.7	-	-
RbBr(s)	-389.2	-381.8	110
RbCl(s)	-430.6	- 407.8	95.9
RbF(s)	-549.3	-	-
RbI(s)	-328	-	-
RbNO ₃ (s)	-489.7	-	-
RbO ₂ (s)	-285	-	-
Rb ₂ O(s)	-339	-	-
Sb ₂ O ₅ (s)	-972	-	-
Sb ₄ O ₆ (s)	-1403	-	-
SbH ₃ (g)	145.11	147.75	232.78
SbCl ₃ (g)	-313.8	-301.2	337.80
SbCl ₅ (g)	-394.34	-334.29	401.94
SeO ₂ (s)	-225.3	-	-
Si(s)	0	0	18.83
SiBr ₄ (g)	-415.07	-431.38	377.41
SiCl ₄ (l)	-686.36	-619.48	239.5

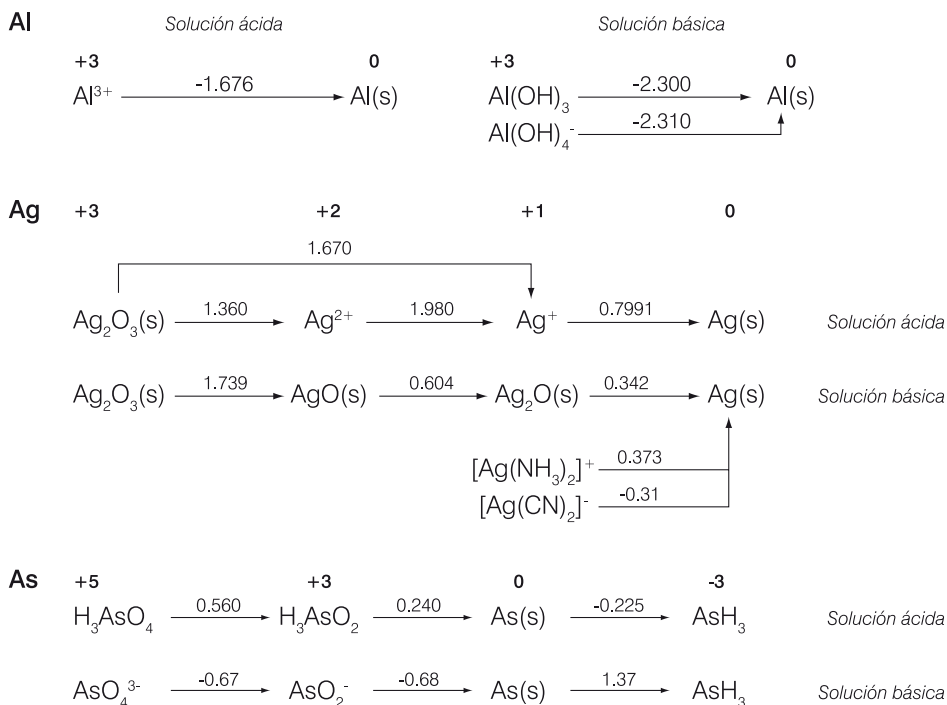
Sustancia	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
SiF ₄ (g)	-1613.48	-1571.26	282.11
SiH ₄ (g)	34.3	56.8	204.65
SiI ₄ (l)	-132	-	-
SiO ₂ (s)cuarzo	-910.94	-856.64	41.84
Sn(s, blanco)	0	0	51.55
Sn(s, gris)	-2.09	0.13	44.14
SnCl ₂ (s)	-350	-	-
SnCl ₄ (s)	-545	-	-
SnO(s)	-285.8	-256.9	56.5
SnO ₂ (s)	-580.7	-519.6	52.3
Sr(s)	0	0	55.7
Sr(NO ₃) ₂	-978	-	-
Sr(OH) ₂ (s)	-959	-	-
SrBr ₂ (s)	-717.6	-697.1	135.1
SrC ₂ (s)	-75	-	-
SrCl ₂ (s)	-828.8	-781.1	114.9
SrCO ₃ (s)	-1220	-	-
SrF ₂ (s)	-1216.3	-1164.8	82.1
SrH ₂ (s)	-180.3	-	-
SrI ₂ (s)	-558.1	-	-
SrO(s)	-592.0	-561.4	55.5
SrO ₂ (s)	-654.4	-	54
SrS(s)	-472.4	-	-
SrSO ₄ (s)	-1453	-	-
TeO ₂ (s)	-322.6	-270.3	79.5
TiCl ₄ (l)	-750.2	-	-
TiF ₄ (s)	-1548	-	-
TiO ₂ (s)	-912	-888.8	50.6
TIBr(s)	-173	-167.4	120.5
TICl(s)	-204	-184.9	111.3
TIF(s)	-325	-	-
TII (s)	-124	-	-
Zn(s)	0	0	41.63
Zn(OH) ₂ (s)	-642	-	-
ZnO(s)	-348.28	-318.30	43.64
ZnS(s)	-185	-	-
ZnF ₂ (s)	-763.69	-712.69	73.61
ZnCO ₃ (s)	-811.76	-730.66	82.35

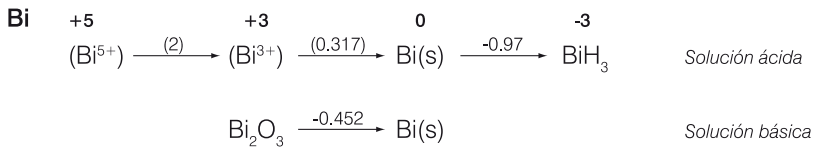
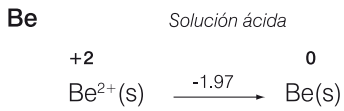
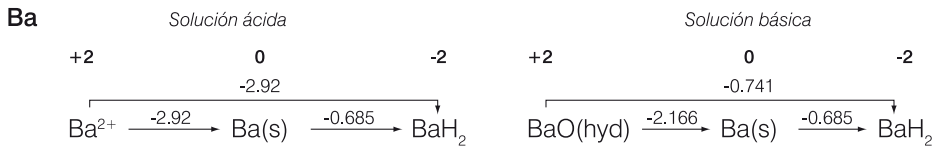
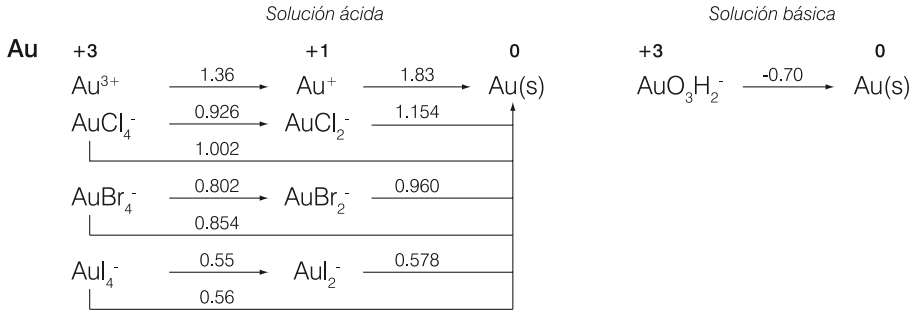
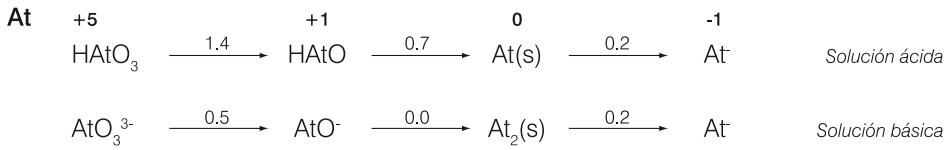
21.18. Diagramas de Latimer

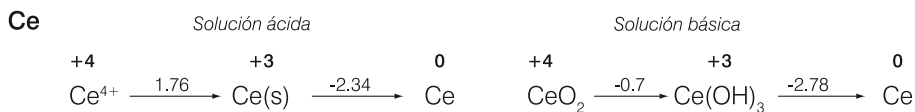
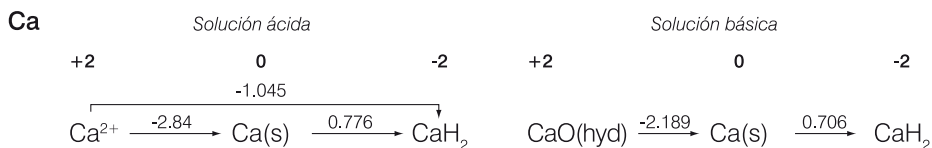
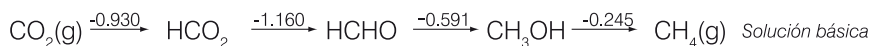
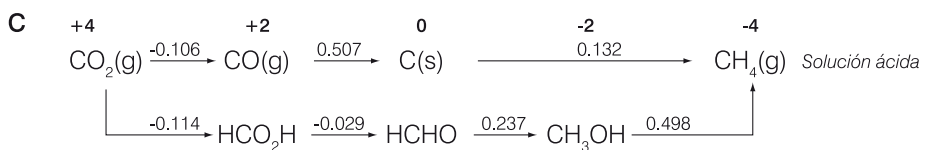
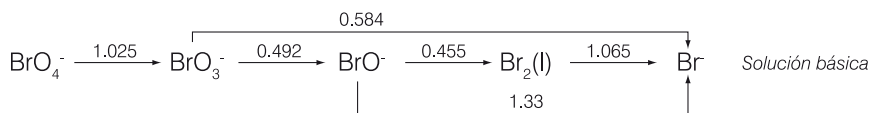
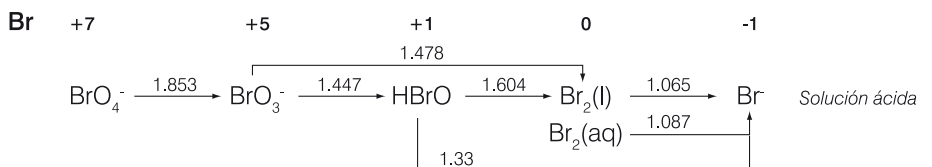
Los potenciales normales dados aquí se expresan en la forma de Diagramas de Latimer. Los datos y las especies que aparecen entre paréntesis son inciertos. La mayoría de los datos, se han tomado de A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan (eds.), Standard potentials in aqueous solution, Nueva York (1985) y de Atkins P., Armstrong F., Overton T., Rourke J., Weller M., Química Inorgánica, México (2008).

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.

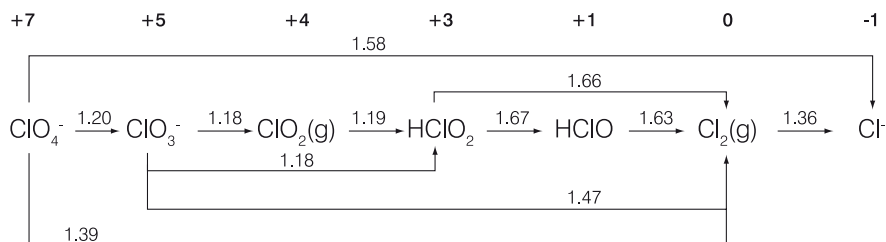
Los Diagramas de Latimer son útiles para resumir los datos cuantitativos de cada elemento; en ellos el valor del potencial normal (en voltios) se escribe sobre una línea horizontal que conecta especies del elemento en sus diferentes estados de oxidación. La forma más oxidada del elemento se escribe en 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.



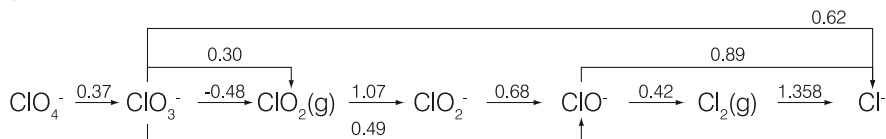




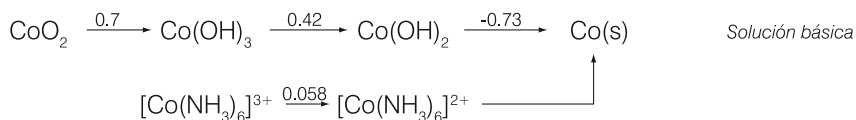
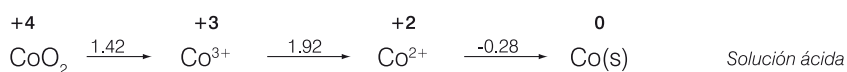
Cl Solución ácida



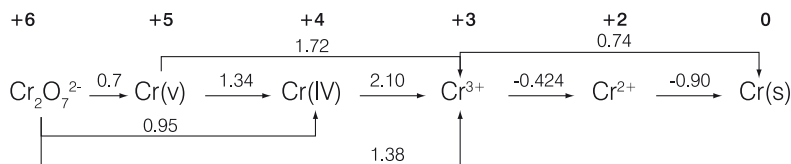
Solución básica



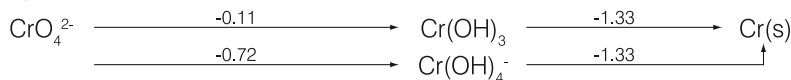
Co



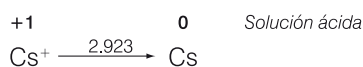
Cr Solución ácida



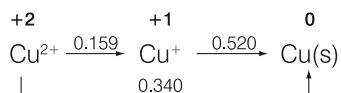
Solución básica



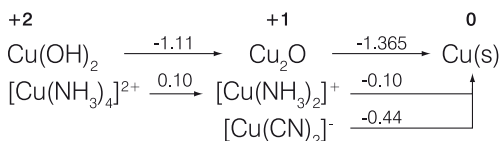
Cs

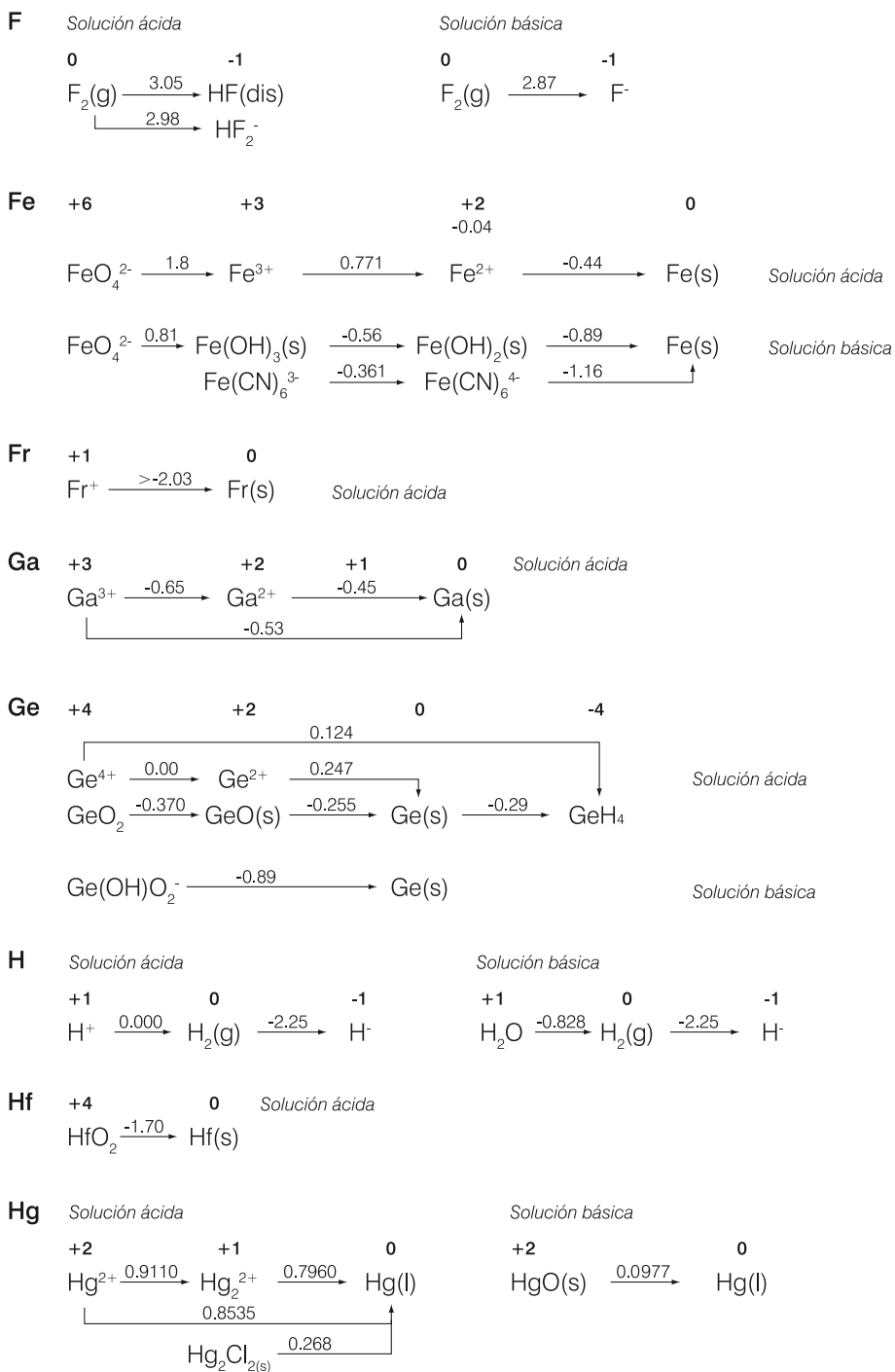


Cu Solución ácida

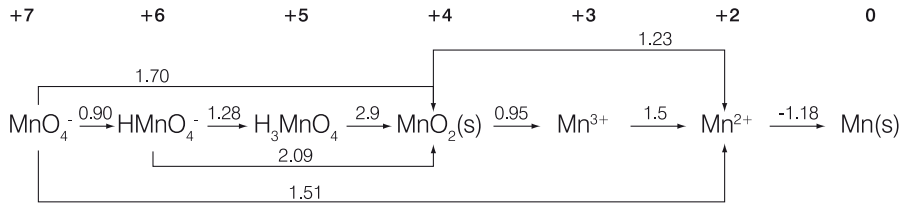


Solución básica

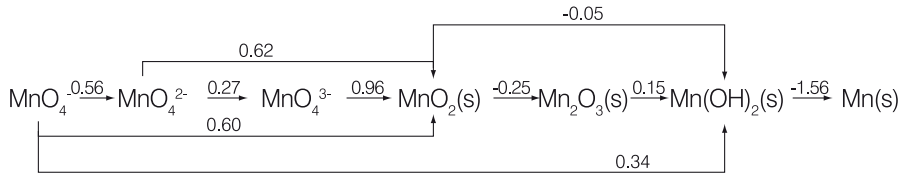




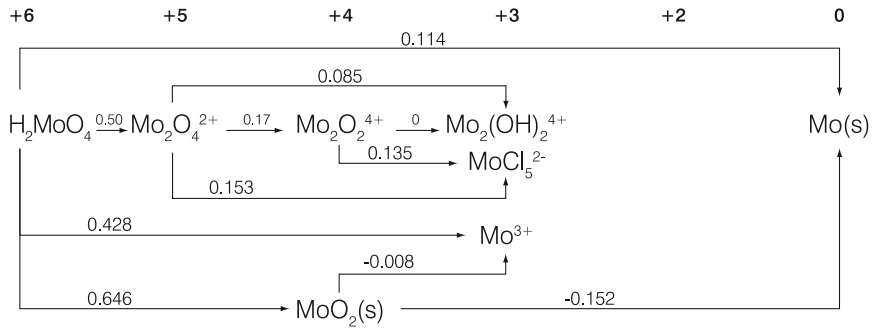
Mn Solución ácida



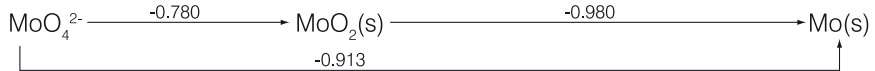
Solución básica



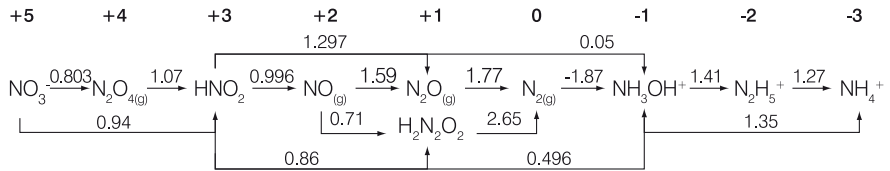
Mo Solución ácida



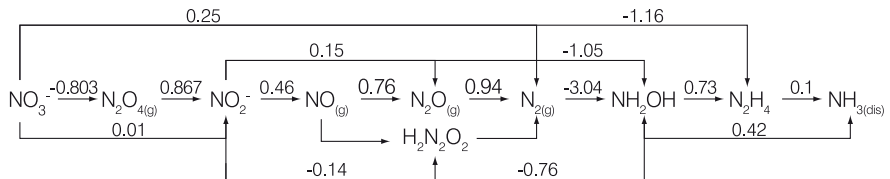
Solución básica

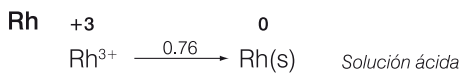
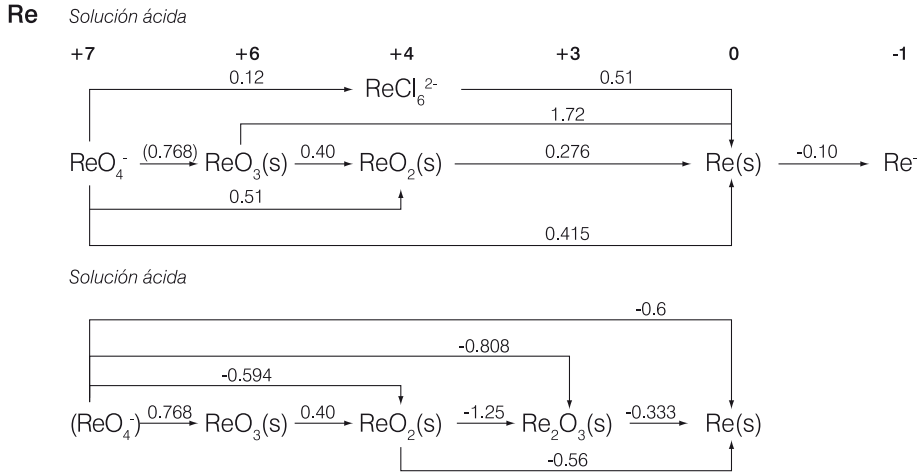
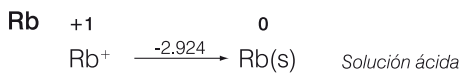
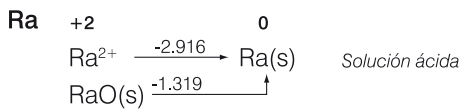
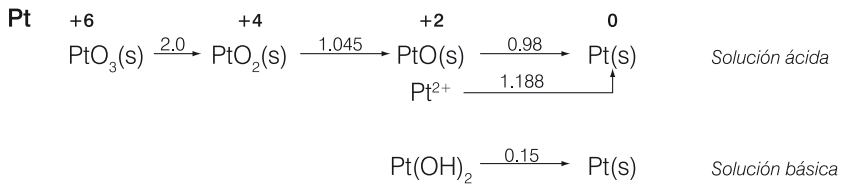
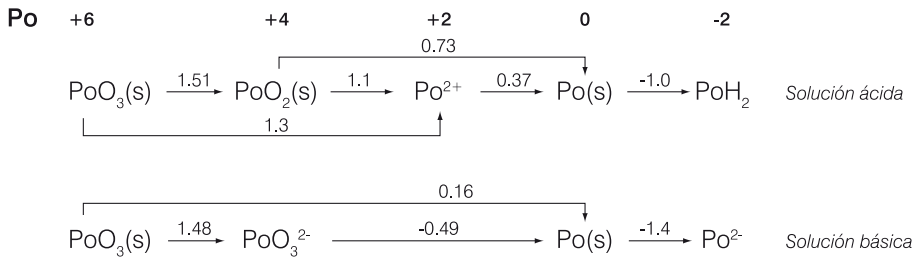


N Solución ácida

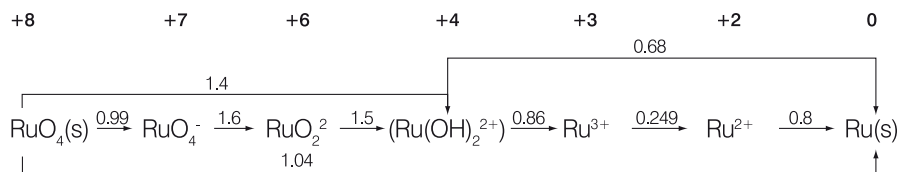


Solución básica

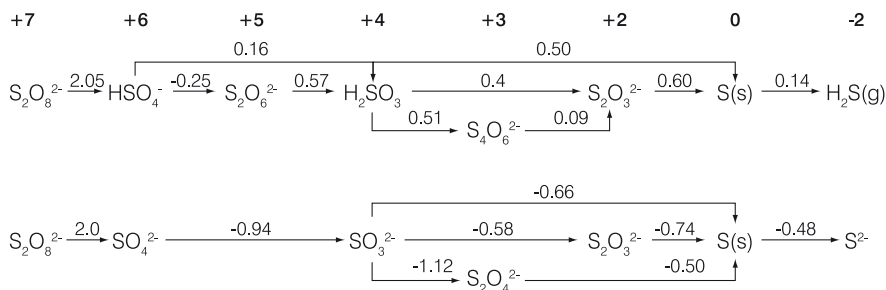




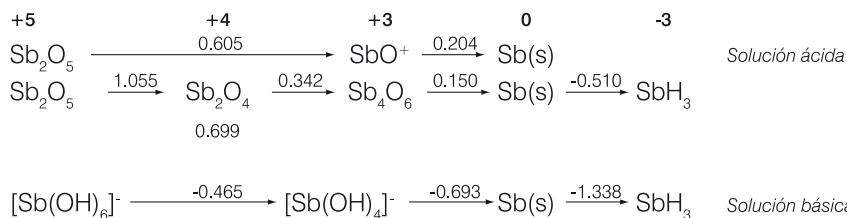
Ru Solución ácida



S Solución ácida



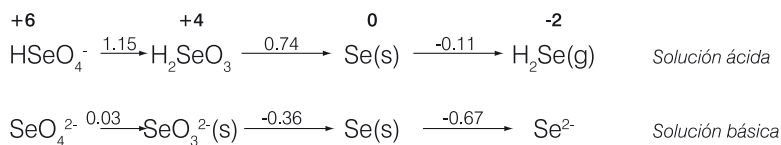
Sb



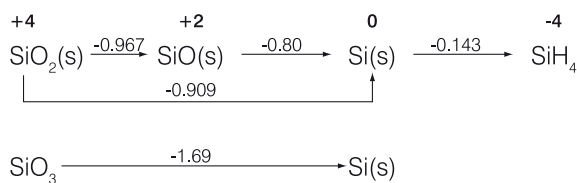
Sc

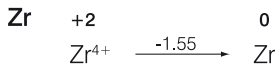
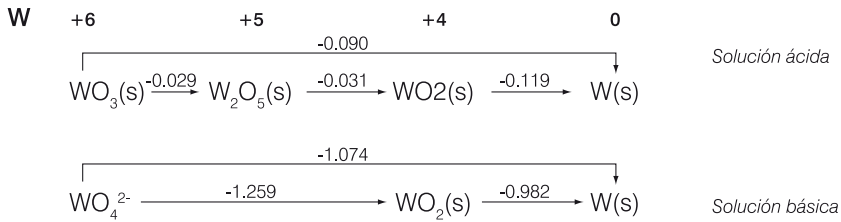
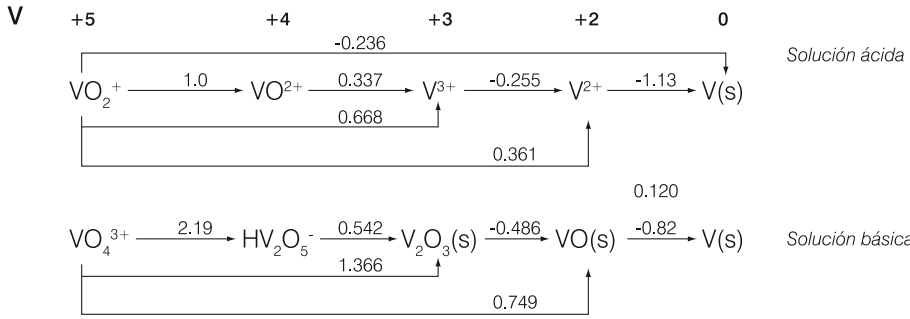


Se



Si





21.19. Tablas densidad-concentración

Ácidos

HCl: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
0.50	1.0007	7.50	1.0352	19.00	1.0929
1.00	1.0031	8.00	1.0377	20.00	1.0980
1.50	1.0056	8.50	1.0401	22.00	1.1083
2.00	1.0081	9.00	1.0426	24.00	1.1185
2.50	1.0105	9.50	1.0451	26.00	1.1288
3.00	1.0130	10.00	1.0476	28.00	1.1391
3.50	1.0154	11.00	1.0526	30.00	1.1492
4.00	1.0179	12.00	1.0576	32.00	1.1594
4.50	1.0204	13.00	1.0626	34.00	1.1693
5.00	1.0228	14.00	1.0676	36.00	1.1791
5.50	1.0253	15.00	1.0726	38.00	1.1886
6.00	1.0278	16.00	1.0777	40.00	1.1977
6.50	1.0302	17.00	1.0828		
7.00	1.0327	18.00	1.0878		

HCH₃COO: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
0	0.9982	26	1.0323	66	1.0659
1	0.9996	30	1.0369	70	1.0673
2	1.0011	36	1.0434	76	1.0680
4	1.0038	40	1.0474	80	1.0680
8	1.0093	46	1.0528	85	1.0666
12	1.0147	50	1.0562	90	1.0644
16	1.0200	56	1.0605	96	1.0578
20	1.0250	60	1.0629	100	1.0477

HNO₃: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
0.50	1.0009	7.50	1.0399	19.00	1.1087
1.00	1.0037	8.00	1.0427	20.00	1.1150
1.50	1.0064	8.50	1.0456	22.00	1.1277
2.00	1.0091	9.00	1.0485	24.00	1.1406
2.50	1.0119	9.50	1.0514	26.00	1.1536
3.00	1.0146	10.00	1.0543	28.00	1.1668
3.50	1.0174	11.00	1.0602	30.00	1.1801
4.00	1.0202	12.00	1.0660	32.00	1.1934
4.50	1.0230	13.00	1.0720	34.00	1.2068
5.00	1.0257	14.00	1.0780	36.00	1.2202
5.50	1.0286	15.00	1.0840	38.00	1.2335
6.00	1.0314	16.00	1.0900	40.00	1.2466
6.50	1.0342	17.00	1.0963		
7.00	1.0370	18.00	1.1025		

H₃PO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
2	1.0092	34	1.2089
6	1.0309	40	1.2536
14	1.0765	50	1.3350
20	1.1135	75	1.5790
26	1.1528	100	1.8700

H₂SO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
0.50	1.0016	4.50	1.0284	8.50	1.0556
1.00	1.0049	5.00	1.0318	9.00	1.0591
1.50	1.0083	5.50	1.0352	9.50	1.0626
2.00	1.0116	6.00	1.0385	10.00	1.0661
2.50	1.0150	6.50	1.0419	11.00	1.0731
3.00	1.0183	7.00	1.0453	12.00	1.0802
3.50	1.0217	7.50	1.0488	13.00	1.0874
4.00	1.0250	8.00	1.0522	14.00	1.0947

[cont. pág. sgte.]

H_2SO_4 : 20/4 °C [continuación]

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
15.00	1.1020	42.00	1.3205	74.00	1.6574
16.00	1.1094	44.00	1.3386	76.00	1.6810
17.00	1.1169	46.00	1.3570	78.00	1.7043
18.00	1.1245	48.00	1.3759	80.00	1.7272
19.00	1.1321	50.00	1.3952	82.00	1.7491
20.00	1.1398	52.00	1.4149	84.00	1.7693
22.00	1.1554	54.00	1.4351	86.00	1.7872
24.00	1.1714	56.00	1.4558	88.00	1.8022
26.00	1.1872	58.00	1.4770	90.00	1.8144
28.00	1.2031	60.00	1.4987	92.00	1.8240
30.00	1.2191	62.00	1.5200	94.00	1.8312
32.00	1.2353	64.00	1.5421	96.00	1.8355
34.00	1.2518	66.00	1.5646	98.00	1.8361
36.00	1.2685	68.00	1.5874	100.00	1.8305
38.00	1.2855	70.00	1.6105		
40.00	1.3028	72.00	1.6338		

Bases

KOH: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
1	1.0068	26	1.2408
5	1.0419	30	1.2813
10	1.0873	36	1.3444
14	1.1246	40	1.3881
18	1.1626	44	1.4331
22	1.2014	50	1.5024

NH₃: 20/4 °C

%m/m	Densidad
1	0.9938
2	0.9895
4	0.9811
6	0.9730
8	0.9651
10	0.9575
12	0.9502

%m/m	Densidad
14	0.9431
16	0.9361
18	0.9294
20	0.9228
22	0.9164
24	0.9102
26	0.9040

NaOH: 20/4 °C

%m/m	Densidad
1	1.0095
2	1.0207
4	1.0428
6	1.0648
8	1.0869
10	1.1089
12	1.1309
14	1.1530
16	1.1751

%m/m	Densidad
18	1.1971
20	1.2192
22	1.2412
24	1.2631
26	1.2848
28	1.3064
30	1.3277
34	1.3697

Sales**AgNO₃: 20/4 °C**

%m/m	Densidad
0.50	1.0027
1.00	1.0070
2.00	1.0154
3.00	1.0239
4.00	1.0327
5.00	1.0417
6.00	1.0506
7.00	1.0597
8.00	1.0690

%m/m	Densidad
9.00	1.0785
10.00	1.0882
12.00	1.1079
14.00	1.1284
16.00	1.1496
18.00	1.1715
20.00	1.1942
22.00	1.2177
24.00	1.2420

%m/m	Densidad
26.00	1.2672
28.00	1.2933
30.00	1.3204
32.00	1.3487
34.00	1.3780
36.00	1.4087
38.00	1.4407
40.00	1.4743

CuSO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
0.50	1.0033	5.50	1.0565	11.00	1.1186
1.00	1.0085	6.00	1.0620	12.00	1.1304
1.50	1.0137	6.50	1.0675	13.00	1.1424
2.00	1.0190	7.00	1.0730	14.00	1.1545
2.50	1.0243	7.50	1.0786	15.00	1.1669
3.00	1.0296	8.00	1.0842	16.00	1.1796
3.50	1.0349	8.50	1.0898	17.00	1.1926
4.00	1.0403	9.00	1.0955	18.00	1.2059
4.50	1.0457	9.50	1.1012		
5.00	1.0511	10.00	1.1070		

FeCl₃: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
0.50	1.0025	10.00	1.0853
1.00	1.0068	12.00	1.1040
2.00	1.0153	14.00	1.1228
3.00	1.0238	16.00	1.1420
4.00	1.0323	18.00	1.1615
5.00	1.0408	20.00	1.1816
6.00	1.0493	24.00	1.2234
7.00	1.0580	28.00	1.2679
8.00	1.0668	32.00	1.3153
9.00	1.0760		

KBr: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0018
1.00	1.0054
1.50	1.0090
2.00	1.0127
2.50	1.0164
3.00	1.0200
3.50	1.0238
4.00	1.0275
4.50	1.0312
5.00	1.0350
5.50	1.0388
6.00	1.0426
6.50	1.0465
7.00	1.0503

%m/m	Densidad
7.50	1.0542
8.00	1.0581
8.50	1.0620
9.00	1.0660
9.50	1.0700
10.00	1.0740
11.00	1.0821
12.00	1.0903
13.00	1.0986
14.00	1.1070
15.00	1.1155
16.00	1.1242
17.00	1.1330
18.00	1.1419

%m/m	Densidad
19.00	1.1509
20.00	1.1601
22.00	1.1788
24.00	1.1980
26.00	1.2179
28.00	1.2383
30.00	1.2593
32.00	1.2810
34.00	1.3033
36.00	1.3263
38.00	1.3501
40.00	1.3746

KCl: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0014
1.00	1.0046
1.50	1.0078
2.00	1.0110
2.50	1.0142
3.00	1.0174
3.50	1.0207
4.00	1.0239
4.50	1.0271
5.00	1.0304
5.50	1.0336
6.00	1.0369
6.50	1.0402
7.00	1.0434
7.50	1.0467
8.00	1.0500

%m/m	Densidad
8.50	1.0533
9.00	1.0566
9.50	1.0600
10.00	1.0633
11.00	1.0700
12.00	1.0768
13.00	1.0836
14.00	1.0905
15.00	1.0974
16.00	1.1043
17.00	1.1114
18.00	1.1119
19.00	1.1256
20.00	1.1328
22.00	1.1474
24.00	1.1623

K₂CO₃: 20/4 °C

%P	Densidad
1	1.0072
2	1.0163
4	1.0345
8	1.0715
12	1.1095
16	1.1490

KHCO₃: 20/4 °C

%P	Densidad
1	1.0046
2	1.0114
4	1.0247
6	1.0379
8	1.0514
10	1.0650

K₂Cr₂O₇: 20/4 °C

%P	Densidad
1	1.0052
2	1.0122
4	1.0264
5	1.0336
6	1.0408
8	1.0554
10	1.0703

KMnO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0017
1.00	1.0051
1.50	1.0085
2.00	1.0118
2.50	1.0152
3.00	1.0186

%m/m	Densidad
3.50	1.0220
4.00	1.0254
4.50	1.0288
5.00	1.0322
5.50	1.0356
6.00	1.0390

KNO₃ 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0014
1.00	1.0045
2.00	1.0108
3.00	1.0171
4.00	1.0234
5.00	1.0298
6.00	1.0363
7.00	1.0428
8.00	1.0494

%m/m	Densidad
9.00	1.0560
10.00	1.0627
12.00	1.0762
14.00	1.0899
16.00	1.1039
18.00	1.1181
20.00	1.1326
22.00	1.1473
24.00	1.1623

K₃PO₄: 20/4 °C

%P	Densidad
0.50	1.0018
1.00	1.0053
1.50	1.0089
2.00	1.0125
2.50	1.0161
3.00	1.0197
3.50	1.0233
4.00	1.0269
4.50	1.0306
5.00	1.0342

%P	Densidad
5.50	1.0378
6.00	1.0414
6.50	1.0450
7.00	1.0486
7.50	1.0522
8.00	1.0558
8.50	1.0594
9.00	1.0630
9.50	1.0667
10.00	1.0703

K₂SO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0022
1.00	1.0062
1.50	1.0102
2.00	1.0143
2.50	1.0183
3.00	1.0224
3.50	1.0265
4.00	1.0306
4.50	1.0347
5.00	1.0388

%m/m	Densidad
5.50	1.0429
6.00	1.0470
6.50	1.0512
7.00	1.0553
7.50	1.0595
8.00	1.0637
8.50	1.0679
9.00	1.0721
9.50	1.0763
10.00	1.0806

NaBr: 20/4 °C

%P	Densidad
1	1.0060
2	1.0139
4	1.0298
8	1.0630
10	1.0803
12	1.0981
20	1.1745
30	1.2842
40	1.4138

NaCl: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
3.30	1.0218	6.00	1.0413	11.00	1.0781
3.40	1.0225	6.20	1.0427	11.50	1.0819
3.50	1.0232	6.40	1.0442	12.00	1.0857
3.60	1.0239	6.60	1.0456	12.50	1.0894
3.70	1.0246	6.80	1.0471	13.00	1.0932
3.80	1.0254	7.00	1.0486	13.50	1.0970
3.90	1.0261	7.20	1.0500	14.00	1.1008
4.00	1.0268	7.40	1.0515	14.50	1.1047
4.10	1.0275	7.60	1.0530	15.00	1.1085
4.20	1.0282	7.80	1.0544	16.00	1.1162
4.30	1.0290	8.00	1.0559	17.00	1.1240
4.40	1.0297	8.20	1.0574	18.00	1.1319
4.50	1.0304	8.40	1.0588	19.00	1.1398
4.60	1.0311	8.60	1.0603	20.00	1.1478
4.70	1.0318	8.80	1.0618	21.00	1.1558
4.80	1.0326	9.00	1.0633	22.00	1.1640
4.90	1.0333	9.20	1.0647	23.00	1.1721
5.00	1.0340	9.40	1.0662	24.00	1.1804
5.20	1.0355	9.60	1.0677	25.00	1.1887
5.40	1.0369	9.80	1.0692	26.00	1.1972
5.60	1.0384	10.00	1.0707		
5.80	1.0398	10.50	1.0744		

Na₂CO₃: 20/4 °C

%m/m	Densidad
1	1.0086
2	1.0190
4	1.0398
8	1.0816
12	1.1244
15	1.1574

Na₂Cr₂O₇: 20/4 °C

%m/m	Densidad	%m/m	Densidad
1	1.0056	20	1.1624
2	1.0130	24	1.2009
4	1.0280	32	1.2851
8	1.0590	36	1.3302
12	1.0916	40	1.3786
16	1.1260	52	1.5454

NaNO₂: 20/4 °C

%m/m	Densidad
1	1.0058
2	1.0125
4	1.0260
8	1.0535
12	1.0816
16	1.1103
20	1.1394

NaNO₃: 20/4 °C

%m/m	Densidad
1	1.0050
2	1.0117
4	1.0254
8	1.0532
12	1.0819
14	1.0967

%m/m	Densidad
20	1.1429
24	1.1752
30	1.2256
34	1.2610
40	1.3175

Na₃PO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0019
1.00	1.0056
1.50	1.0094
2.00	1.0131
2.50	1.0168
3.00	1.0206
3.50	1.0244
4.00	1.0281
4.50	1.0319
5.00	1.0358
5.50	1.0396
6.00	1.0434
6.50	1.0473
7.00	1.0511

%m/m	Densidad
7.50	1.0550
8.00	1.0589
8.50	1.0628
9.00	1.0668
9.50	1.0707
10.00	1.0747
11.00	1.0826
12.00	1.0907
13.00	1.0988
14.00	1.1070
15.00	1.1152
16.00	1.1236
17.00	1.1320
18.00	1.1404

%m/m	Densidad
19.00	1.1490
20.00	1.1576
22.00	1.1752
24.00	1.1931
26.00	1.2113
28.00	1.2299
30.00	1.2488
32.00	1.2682
34.00	1.2879
36.00	1.3080
38.00	1.3285
40.00	1.3493

Na₂S: 20/4 °C

%m/m	Densidad
1	1.0098
2	1.0211
4	1.0440
8	1.0907

%m/m	Densidad
12	1.1288
16	1.1885
18	1.2140

Na₂SO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0027
1.00	1.0071
1.50	1.0116
2.00	1.0161
2.50	1.0206
3.00	1.0252
3.50	1.0298
4.00	1.0343
4.50	1.0389
5.00	1.0436
5.50	1.0481

%m/m	Densidad
6.00	1.0526
6.50	1.0572
7.00	1.0619
7.50	1.0666
8.00	1.0713
8.50	1.0760
9.00	1.0808
9.50	1.0856
10.00	1.0905
11.00	1.1002
12.00	1.1101

%m/m	Densidad
13.00	1.1201
14.00	1.1301
15.00	1.1402
16.00	1.1503
17.00	1.1604
18.00	1.1705
19.00	1.1806
20.00	1.1907
22.00	1.2106

NH₄CH₃OH: 20/4 °C

%P	Densidad
1	0.9992
2	1.0013
4	1.0055
8	1.0136
12	1.0216
16	1.0294
20	1.0368
24	1.0439
28	1.0507
30	1.0540
35	1.0618
40	1.0691
45	1.0760

NH₄Cl: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	0.9998
1.00	1.0014
1.50	1.0030
2.00	1.0045
2.50	1.0061
3.00	1.0076
3.50	1.0092
4.00	1.0107
4.50	1.0122
5.00	1.0138
5.50	1.0153
6.00	1.0168
6.50	1.0183
7.00	1.0198
7.50	1.0213
8.00	1.0227

%m/m	Densidad
8.50	1.0242
9.00	1.0257
9.50	1.0272
10.00	1.0286
11.00	1.0315
12.00	1.0344
13.00	1.0373
14.00	1.0401
15.00	1.0429
16.00	1.0457
17.00	1.0485
18.00	1.0512
19.00	1.0540
20.00	1.0567
22.00	1.0621
24.00	1.0674

NiSO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad
0.50	1.0035
1.00	1.0089
1.50	1.0142
2.00	1.0196
2.50	1.0250
3.00	1.0304
3.50	1.0359
4.00	1.0413
4.50	1.0467
5.00	1.0521
5.50	1.0575
6.00	1.0629

ZnSO₄: 20/4 °C

%m/m	Densidad
2	1.0190
4	1.0403
6	1.0620
8	1.0842
10	1.1071
12	1.1308
14	1.1553
16	1.1806

Bibliografía

- Adkins, C.J.** (1977): *Termodinámica del equilibrio*. Editorial Reverté.
- Jones, L. and Atkins, P.** (2000): *Chemistry. Molecules, Matter, and Changes*, 4ta. Edición. W.H. Freeman & Co.
- Bard, A.J.; Parson, R. and Jordan, J.** (1979/83): *Standard Potential in Aqueous Solution*. IUPAC.
- Bard, A.J.; Parsons, R. and Jordan, J.** (1985): *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC. Editorial Marcel Dekker.
- Bottani, E.J. y Odetti, H.S.** (2009): *Introducción a la Química Inorgánica*. Centro de Publicaciones Universidad Nacional del Litoral.
- Brady, J.E. and Humiston, G.E.** (1986): *General Chemistry. Principles and structure*. J. Wiley.
- Brescia, F.; Arents, J.; Mislich, H. y Turk, A.** (2012): *Fundamentos de Química*. Editorial Continental S.A.
- Brown, T.E.; LeMay, H.E.; Bursten, B.E. and Murphy, Catherine** (1991): *Chemistry. The Central Science*. Prentice Hall.
- Burdett, J.K.** (1995): *Chemical Bonding in Solids*. Oxford University Press.
- Domínguez, X.A.** (1966): *Teoría, ejercicios y problemas de Química*. Publicaciones Cultural S.A.
- Douglas, B.; McDaniel, D.** (1970): *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica*. Editorial Reverté. Barcelona. España.
- Douglas, B.; McDaniel, D.** (1991): *Alexander, J. Problemas de Química Inorgánica Resueltos*. Editorial Paraninfo. Madrid. España.
- Douglas, B.; McDaniel, D.H. and Alexander, J.J.**(1983): *Concepts and models of Inorganic Chemistry*. 2da edición. Editorial John Wiley & Sons.
- Esteban, J.M. y Negro, J.L.** (1978): *Problemas de Química*. Editorial Alambra.
- Freemantle, M.** (1987): *Chemistry in Action*, Editorial MacMillan Education.
- Frey, P.R.** (1978): *Problemas de Química y cómo resolverlos*. C.E.C.S.A.
- Garzón, G.** (1981): *Fundamentos de Química General*. McGraw-Hill-Schaum.
- Glasstone, S.** (1970): *Tratado de Química Física*. Aguilar.
- Gray, H. y Haight, B.** (1979): *Principios básicos de Química*. Editorial Reverté.
- Houk, C.C. and Post, R.** (1977): *Chemistry: Concepts and Problems*. John Wiley and Sons.
- Mahan, B.H.** (1977): *Química, Curso Universitario*. Fondo Educativo Sudamericano S.A.
- Masterton, W.I., Slowinski, E.J.** (1968): *Química general superior*. Editorial Interamericana S.A.
- Metz, C.R.** (1977): *Fisicoquímica*. McGraw-Hill-Schaum.
- Porterfield, W.W.** (1993): *Inorganic Chemistry: A Unified Approach* 2nd. Edition. Academic Press, Inc.
- Sienko, M.J. y Plane, R.A.** (1970): *Química teórica y descriptiva*. Editorial Aguilar.
- Whitten, K.W.; Gailey, K.D.; Davis, R.E. and Peck, Larry** (2003): *General Chemistry*. Brooks/Cole.

Índice analítico

A

- absorción, 74, 78, 83, 130, 166, 201, 224, 371, 400, 520, 549, 551
- ácido débil, 345, 347, 351, 353, 355, 356, 357, 359, 361, 364, 366, 368, 369, 374, 382, 386, 388, 450
- ácido fuerte, 345, 347, 350, 357, 366, 367, 380, 381, 382, 383, 389, 449, 450
- ácido y base, 342, 343, 346, 353, 390
- ácidos, 31, 41, 43, 93, 295, 297, 335, 343, 344, 345, 346, 348, 350, 351, 354, 358, 359, 361, 370, 379, 381, 384, 406, 409, 442, 449, 478, 489, 490, 507, 581
- actínidos, 72
- actividad, 236, 304, 305, 313, 335, 336, 461, 462, 463, 468, 482, 506, 509, 512, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 554, 556, 557, 558, 561, 570, 571, 572, 573, 574, 575
- adsorbente, 400, 401, 403, 406, 407
- adsorción, 16, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 439, 503, 504, 512
- aerosoles, 520
- afinidad electrónica, 71, 73, 87
- agua, 26, 27, 28, 29, 31, 34, 36, 37, 38, 39, 41, 44, 45, 47, 48, 53, 54, 55, 56, 57, 87, 95, 101, 108, 121, 122, 123, 124, 126, 129, 148, 150, 152, 153, 156, 158, 159, 160, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 174, 220, 224, 225, 226, 227, 229, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 248, 250, 255, 256, 257, 261, 271, 272, 277, 281, 282, 283, 285, 286, 287, 288, 290, 291, 292, 293, 294, 305, 312, 314, 319, 320, 321, 325, 329, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 342, 343, 344, 348, 349, 350, 351, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 361, 363, 364, 367, 369, 370, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 379, 380, 386, 389, 390, 395, 397, 398, 407, 408, 429, 442, 444, 453, 455, 456, 457, 470, 473, 475, 479, 480, 485, 487, 490, 500, 508, 515, 528, 529, 542, 550, 551, 554, 556, 561, 573, 579, 580, 581, 586, 587, 588, 589
- agua pesada, 528, 561, 580
- alcalina, 349, 381, 472
- alcalinidad, 370, 375, 379, 380, 381
- aleaciones, 28, 103, 247, 318, 396
- alotropía, 198
- amoníaco, 29, 100, 243, 306, 307, 322, 323, 328, 333, 343, 344, 354, 355, 357, 383, 388, 390, 489, 507, 516, 582
- Andrews, 135, 136, 137, 139, 141
- anfiprótica, 344
- anhidro, 26
- aniones, 42, 43, 44, 193, 407, 473, 488, 557, 572
- anódica, 479, 480, 482, 483, 487, 494
- anodizado, 477, 488, 490
- ánodo, 61, 459, 460, 463, 465, 466, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 477, 480, 481, 482, 483, 489, 490, 491, 493, 494, 496, 565, 578
- Arrhenius, 295, 342, 343, 344, 430, 431, 435, 436, 438, 448, 501, 510
- astroquímica, 74
- atmósfera, 28, 53, 118, 119, 126, 153, 221, 247, 258, 279, 295, 301, 321, 369, 370, 371, 372, 375, 376, 378, 379, 421, 489, 513, 515, 518, 520, 521, 522, 529, 558, 568, 585
- átomos, 26, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 45, 46, 47, 51, 56, 57, 59, 60, 67, 70, 72, 74, 78, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 96, 99, 101, 168, 180, 182, 183, 184, 187, 191, 192, 193, 196, 197, 200, 201, 203, 204, 207, 209, 210, 211, 212, 217, 229, 347, 396, 397, 400, 401, 409, 416, 424, 425, 431, 432, 451, 455, 479, 483, 503, 505, 513, 518, 519, 520, 523, 531, 543, 549, 560, 577, 597, 598, 599, 600
- autocatálisis, 500
- autodisociación, 344, 350
- Avogadro, 38, 39, 57, 83, 110, 111, 115, 143, 161, 209, 405, 517, 523, 584, 597, 598
- azeótropos, 270, 271

B

balance, 33, 46, 49, 201, 227, 232, 253, 356, 362, 364, 365, 373, 376, 377, 378, 380, 453, 455, 560, 562

balance de carga, 362, 364, 365, 373, 380, 453, 455

balance de materia, 33, 362, 364, 365, 373, 453

balanza, 23, 24

Balmer, 79, 81, 82, 91

base, 16, 24, 33, 35, 92, 105, 161, 174, 179, 192, 215, 221, 230, 274, 299, 301, 335, 337, 339, 342, 343, 344, 345, 346, 350, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 363, 364, 366, 367, 368, 369, 374, 380, 381, 382, 383, 389, 391, 399, 431, 439, 449, 450, 462, 489, 503, 562, 578

base débil, 354, 355, 357, 363, 450

base fuerte, 350, 353, 357, 367, 369, 380, 382, 449, 450

básico, 181, 391, 407, 424, 456, 495, 496, 499, 610

baterías, 16, 129, 469, 471

Beckman, 497

Becquerel, 67, 393, 525, 527, 563

benceno, 41, 103, 152, 193, 194, 208, 243, 250, 263, 293, 316, 317, 318

biocorrosión, 478

biodegradable, 398, 399

Bodenstein, 517

Bohr, 14, 60, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 91, 393, 517, 585

Boltzman, 426, 585

bomba atómica, 559, 566, 567

Born-Haber, 183, 184, 185, 243

Boyle, 19, 28, 106, 107, 119, 120

Brackett, 79

Bragg, 182, 183

Bravais, 191

Brønsted, 343, 344, 345, 346, 353, 354

Bunsen, 129, 130, 161, 213

C

calomel, 464, 468, 469

calor, 22, 31, 47, 150, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 160, 166, 177, 184, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 228, 230, 231, 232, 233, 237, 238, 240, 241, 242, 243, 251, 254, 255, 273, 276, 309, 310, 322, 401, 403, 404, 408, 516, 560, 561, 581, 586, 602

calor de adsorción, 401, 403, 404, 408

calor de formación, 184, 222, 560

calor de fusión, 156, 237

calor de sublimación, 184

calor de vaporización, 150, 155, 156, 158, 160, 242

calor específico, 218, 237, 238, 241

calorimetría, 224

calorímetro, 224, 225, 238, 242

cámara de niebla, 564

cambios de estado, 15, 96, 137, 163, 165

Cannizzaro, 143, 161

capa de inversión, 522

capacidad calorífica, 218

capilaridad, 147

carbón activado, 406, 407

carbonato, 43, 53, 56, 197, 198, 297, 298, 299, 369, 370, 372, 374, 375, 376, 378, 379, 380, 381, 580

carcinogénesis, 551

catálisis, 16, 247, 399, 418, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 511, 512

catalizador, 16, 328, 333, 418, 472, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 509, 510, 511, 512, 515

cationes, 42, 193, 207, 398, 407, 473, 483, 488, 573, 578

cátodo, 61, 65, 459, 460, 463, 465, 466, 470, 471,

472, 473, 474, 475, 477, 480, 481, 482, 483, 484,

488, 489, 491, 492, 493, 496, 556, 578

celda unitaria, 187, 192, 193, 205, 209, 210, 211, 212

celdas de combustible, 16, 466, 472

celdas electroquímicas, 441, 457, 465, 466, 476

Celsius, 108, 109, 110, 120, 121, 160

centro F, 201

Chadwick, 69, 393

Charles, 93, 107, 108, 109, 120, 245

cinética de reacciones, 428

Clausius, 112, 133, 154, 155, 158, 159, 160, 168, 230, 271, 275

Clausius-Clapeyron, 154, 155, 158, 159, 160, 271, 275

clorofila, 515, 524

coagulación, 396, 397, 408, 509

cociente de reacción, 311

coeficiente de actividad, 236

coeficiente de reparto, 313, 314, 315

coeficiente estequiométrico, 414
coenzimas, 509
coloide, 396, 397, 398, 408
complejo activado, 427, 428
componente, 64, 112, 125, 234, 235, 236, 248, 249, 261, 262, 263, 264, 266, 267, 268, 269, 286, 294, 299, 317, 323, 326, 327, 329, 474, 580
composición centesimal, 41
concentración, 16, 169, 170, 248, 249, 250, 256, 257, 258, 259, 267, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 292, 294, 298, 299, 301, 304, 305, 306, 311, 313, 314, 320, 322, 323, 324, 325, 328, 334, 335, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 355, 356, 357, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 373, 374, 376, 377, 378, 379, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 400, 406, 412, 414, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 425, 435, 445, 446, 447, 450, 459, 461, 465, 466, 467, 468, 469, 477, 480, 485, 487, 493, 495, 518, 519, 520, 521, 553, 556, 578, 581, 622
conductividad, 29, 295, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 484, 488
conductividad molar, 445, 446, 447, 448
conductores, 401, 442, 484, 489
congelación, 274, 275, 276, 277, 291, 292, 293, 317
conservación de la energía, 221, 409
conservación de la masa, 25, 46, 47
constante de disociación, 345, 351, 353, 354, 356, 357, 364, 369, 382, 383, 384, 386, 387, 388, 448
constante de equilibrio, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 310, 321, 322, 323, 324, 325, 328, 329, 331, 336, 345, 348, 349, 351, 352, 353, 354, 357, 359, 382, 384, 386, 387, 433, 448, 467, 495, 500, 577, 580
conversión interna, 534, 538, 539
corrosión, 16, 29, 477, 478, 479, 480, 482, 483, 484, 485, 487, 488, 489, 490, 582
Coulomb, 97, 583
covalente, 87, 439, 513, 600
covolumen, 133
crenación, 282
crioscopia, 274
cristal, 72, 183, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 197, 198, 200, 201, 202, 203, 204, 250, 251, 407, 601
cristalización, 186, 251, 256

cristalografía, 183, 513
cromado, 477, 488
Crookes, 61, 62
Curie, 393, 513, 525
curvas de enfriamiento, 316, 318

D

Dalton, 33, 34, 35, 57, 59, 70, 111, 112, 125, 262
Debye, 89
decantación, 27, 251, 314, 315, 396
defectos cristalinos, 200
densidad, 23, 29, 95, 122, 124, 126, 132, 134, 145, 146, 166, 209, 211, 212, 238, 241, 287, 293, 347, 447, 622
deposición, 163, 491
descarga de iones, 476
descenso del punto de congelación, 275, 291, 292
destilación, 27, 28, 265, 266, 267, 268, 269, 271, 284, 327, 409
destilación fraccionada, 267, 271
desulfurización, 506
detergentes, 398, 399, 509
deuterio, 528, 562, 567
diagrama de fase, 165, 166, 167, 168, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 317, 318, 319, 326, 330
diálisis, 283, 284
difracción de electrones, 513
difracción de rayos X, 146, 181, 182
difusión, 31, 96, 117, 118, 145, 147, 179, 229, 479, 484, 504, 582
dilución infinita, 285, 447
dismutación, 453, 456
disociación, 184, 258, 284, 285, 292, 303, 342, 344, 345, 347, 350, 351, 352, 356, 358, 359, 361, 363, 364, 367, 382, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 428, 432, 448, 449, 504, 521, 580
disoluciones, 97, 98, 247, 258
disolventes, 587
dispersión de la luz, 396
distribución de velocidades, 116, 504

E

ebullición, 28, 87, 100, 101, 108, 153, 155, 156, 158, 160, 167, 175, 242, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 274, 277, 278, 291, 293, 404, 490, 586, 587
ebulloscopia, 274

ecuación de estado, 15, 105, 108, 132, 133, 134, 135, 138, 140
 ecuación química, 45, 47, 48, 54, 169, 183, 254, 313, 322, 348, 450
 edema, 282
 efecto fotoeléctrico, 78
 efusión, 117, 118
 Einstein, 22, 25, 78, 516, 517, 559, 560
 ejes cristalográficos, 188, 189
 electrodo, 61, 104, 334, 441, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 468, 469, 470, 472, 473, 474, 476, 486, 488, 494, 495, 565, 578, 580
 electrodo de referencia, 461, 464, 468
 electrodo de vidrio, 334, 468, 469
 electrólisis, 129, 334, 445, 470, 473, 474, 475, 476, 477, 491, 494
 electrón, 63, 64, 65, 66, 67, 72, 73, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 86, 87, 92, 99, 201, 202, 346, 347, 431, 453, 454, 495, 496, 516, 537, 538, 550, 565, 569, 570, 584, 585, 597, 598
 electronegatividad, 87, 101
 electroplateado, 477
 elemento, 19, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 40, 42, 43, 44, 46, 52, 53, 59, 66, 67, 70, 71, 87, 92, 93, 161, 188, 198, 330, 370, 450, 452, 453, 456, 527, 528, 531, 532, 533, 534, 537, 539, 543, 544, 558, 569, 570, 573, 577, 578, 610
 elevación del punto de ebullición, 274
 emisión, 74, 78, 79, 83, 84, 91, 130, 516, 518, 521, 536, 537, 538, 539, 540, 554, 559, 570
 empaquetamiento cúbico, 206
 enantiotropía, 198
 energía, 16, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 91, 92, 96, 97, 98, 101, 111, 113, 115, 116, 127, 132, 135, 139, 145, 146, 147, 149, 150, 151, 179, 183, 184, 185, 186, 202, 215, 216, 217, 218, 219, 221, 224, 225, 226, 228, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 242, 243, 251, 252, 253, 258, 299, 300, 308, 310, 311, 312, 331, 334, 401, 402, 426, 427, 428, 430, 431, 434, 435, 436, 437, 438, 441, 442, 457, 458, 462, 464, 465, 469, 473, 474, 500, 501, 504, 505, 508, 509, 510, 511, 512, 516, 517, 518, 519, 521, 523, 524, 527, 528, 533, 534, 537, 538, 539, 540, 549, 551, 552, 553, 554, 557, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 566, 568, 573, 586, 597, 598, 599, 600, 601
 energía de activación, 427, 428, 431, 434, 435, 436, 437, 438, 501, 508, 509, 510, 511
 energía de enlace, 87, 88, 96, 184, 243, 523
 energía de formación, 184
 energía de red, 183, 185, 186, 243, 253
 energía interna, 217, 218, 219, 242, 310
 energía libre, 231, 232, 233, 234, 235, 243, 252, 299, 300, 308, 310, 311, 312, 331, 334, 462, 464, 465, 516
 energía reticular, 186
 enlace químico, 15, 84, 86, 87, 88, 89, 96, 97, 400, 439, 513
 entalpía, 219, 220, 221, 223, 228, 229, 230, 231, 232, 239, 240, 241, 243, 251, 252, 253, 254, 271, 275, 276, 310, 401, 404, 578, 580
 entropía, 229, 230, 231, 232, 252, 259, 404, 430
 enzimas, 397, 499, 500, 508, 509, 512
 equilibrio, 15, 85, 151, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 179, 216, 227, 228, 231, 232, 242, 245, 256, 257, 259, 265, 266, 267, 268, 275, 276, 279, 280, 294, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 310, 311, 312, 313, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 331, 335, 336, 337, 340, 342, 343, 345, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 358, 361, 362, 372, 374, 375, 376, 382, 383, 387, 390, 402, 403, 404, 411, 412, 413, 414, 428, 433, 434, 448, 459, 460, 462, 464, 465, 466, 467, 479, 493, 500, 580, 581, 590, 637
 equilibrio dinámico, 151, 164, 168, 305
 equilibrio químico, 15, 169, 232, 299, 302, 304, 305, 345, 412, 433
 espectrometría, 67
 espectrómetro de masas, 65, 66
 espectros, 129
 espectroscopía, 74
 espontaneidad, 227, 228, 229, 231, 232, 233, 252, 411, 464
 estañado, 488, 489
 estequiometría, 47, 49, 54, 55, 193, 196, 288, 289, 304, 329, 336, 337, 351, 352, 368, 382, 424, 491, 492, 500, 517
 estructura cristalina, 188, 229, 478
 estructura de cristales, 513
 estructura del átomo, 14, 60, 74, 83
 eutéctico, 316, 317, 318, 319, 320
 eutroficación, 398, 408

evaporación, 27, 150, 151, 155, 156, 166, 168, 274
explosiones, 431, 550, 552
extracción con solvente, 314, 315

F

factor i, 285, 292
familias radiactivas naturales, 529, 548
Faraday, 60, 103, 104, 295, 462, 476, 491, 578, 584
fase, 26, 27, 72, 73, 96, 148, 149, 150, 151, 165,
166, 167, 169, 170, 173, 180, 181, 183, 184, 186,
252, 257, 258, 259, 262, 265, 266, 269, 298, 299,
315, 318, 325, 327, 400, 401, 402, 416, 422, 429,
437, 439, 441, 499, 502, 503, 505, 506
fem, 463, 465, 466, 493
filtración, 27, 284, 396
fisión nuclear, 226, 559, 561, 566
fluorescencia, 60, 61, 516, 524, 564
fluorita, 179, 196, 197, 516
fórmula empírica, 40, 41, 53, 56
fórmula molecular, 40, 41, 53
fosfatizado, 488, 489
fosforescencia, 516, 524
fotólisis, 520
fotón, 76, 77, 516, 519, 523, 524, 537, 549
fotoquímica, 16, 473, 515, 516, 517, 518, 524
fotosíntesis, 370, 371, 515, 516, 524, 556, 558
fracción molar, 112, 125, 127, 249, 250, 260, 261,
262, 272, 273, 276, 286, 290, 294, 323, 324
Frenkel, 201
fuerza electromotriz, 463
fuerzas de atracción, 135, 139, 147, 150, 204
función de estado, 217, 218, 219, 220, 230, 231,
232, 233
fusión, 87, 156, 157, 163, 166, 174, 175, 180, 221,
226, 228, 229, 274, 276, 277, 320, 327, 330, 562,
563, 567, 568, 573, 582, 586
fusión nuclear, 226, 562, 567, 582, 635

G

galvanizado, 489
gamagrafía, 554, 556
gas ideal, 15, 110, 111, 112, 113, 116, 120, 121,
131, 132, 133, 134, 135, 140, 158, 228, 229, 235,
236, 271, 275, 280, 281, 292, 299
gases reales, 15, 110, 116, 132, 133, 145
Gay-Lussac, 57, 93, 129
Gibbs, 169, 231, 309, 326, 331, 409, 462

Goldstein, 65
grado de disociación, 285, 344, 446, 447, 448
grados de libertad, 116, 169, 170, 313, 326, 330
Graham, 117, 118
Gray, 551, 637
Grotthuss-Draper, 516
grupos, 70, 72, 87, 190, 191, 361, 398, 399, 409,
416, 513, 529

H

Haber, 185, 243, 252, 333, 507, 578
helio, 56, 85, 99, 125, 126, 127, 393, 534, 579
hemodiálisis, 282, 283, 284
hemólisis, 282
Henry, 257, 258, 372, 378, 580
Hess, 221, 222, 223, 241
hidratación, 243, 252, 253, 349, 507, 578, 599
hidrofobicidad, 397
hidrógeno, 14, 28, 31, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 42, 43,
45, 46, 47, 48, 51, 52, 53, 54, 55, 60, 67, 78, 79,
80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 91, 92, 93, 97, 101,
125, 127, 150, 226, 289, 303, 306, 321, 325, 328,
333, 334, 342, 347, 348, 376, 411, 412, 414, 415,
416, 425, 431, 432, 435, 450, 451, 452, 457, 461,
462, 464, 468, 472, 473, 475, 480, 482, 483, 502,
503, 504, 506, 507, 508, 517, 524, 527, 528, 534,
550, 562, 563, 566, 567, 568, 577, 580
hidrólisis, 335, 353, 354, 355, 356, 358, 369, 374,
383, 384, 388, 488, 508, 515
hipertónica, 281, 282
hipotónica, 281, 282
homogénea, 27, 29, 396, 441, 479, 499, 502
huecos octaédricos, 207

I

indicadores, 341, 358, 359, 360, 361, 368, 380, 578
inercia, 23, 520
inhibidores, 411, 416, 417, 502
inmiscible, 314
intensidad de radiación, 554
interfaz, 26, 399, 400, 405, 416, 441, 503, 504
intersticial, 200, 201
iónico, 71, 87, 92, 335, 407, 441, 601
irreversible, 401, 577
isóbaros, 528, 569
isómeros, 528
isomorfismo, 197, 198

isoterma de Langmuir, 403, 404
isotónica, 283
isótopo, 35, 38, 51, 92, 545, 558, 569, 577

J

Joule-Thomson, 139

K

Kelvin, 110, 139, 583

L

Langmuir, 402, 403, 408, 409, 439
lantánidos, 72
Lavoisier, 31, 93, 177, 221
Le Chatelier, 15, 168, 169, 254, 257, 299, 305, 306,
307, 323, 338, 339, 356, 433, 434
Lewis, 15, 235, 345, 346, 409, 439
ley de reparto, 312, 313
ley del equivalente fotoquímico, 516, 517
leyes de Faraday de la electrólisis, 103, 476
licuación, 103, 132, 135, 137, 139, 163
líneas espectrales, 74, 79
líquido, 15, 24, 27, 95, 96, 98, 100, 108, 121, 122,
123, 124, 135, 136, 137, 141, 145, 146, 147, 148,
149, 150, 151, 152, 153, 155, 156, 160, 163, 164,
165, 166, 167, 168, 171, 172, 173, 174, 175, 176,
179, 220, 232, 239, 247, 250, 257, 258, 265, 266,
267, 268, 269, 270, 271, 274, 275, 276, 280, 305,
313, 315, 316, 317, 318, 319, 326, 327, 330, 396,
400, 404, 405, 407, 408, 439, 485, 553, 575, 579
London, 97, 99, 100, 146
longitud de enlace, 88, 199
longitud de onda, 75, 76, 83, 90, 91, 92, 180, 183,
515, 516, 517, 519, 520, 521, 523, 524
Lowry, 343, 344, 345, 346, 353, 354
luciferasa, 518
luciferina, 518
luz, 15, 16, 22, 31, 59, 74, 75, 76, 77, 78, 83, 90, 91,
92, 104, 127, 130, 166, 245, 395, 396, 408, 416,
428, 432, 502, 515, 516, 517, 518, 519, 521, 522,
523, 563, 564, 577, 579, 585
luz fría, 518
Lyman, 79, 82

M

masa, 14, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 34, 35, 36, 39, 40,

41, 46, 47, 48, 51, 52, 53, 54, 62, 63, 65, 66, 67,
68, 69, 70, 71, 79, 80, 92, 100, 114, 126, 134,
158, 209, 211, 218, 224, 226, 234, 237, 238, 249,
251, 286, 287, 292, 294, 403, 406, 408, 453, 455,
476, 483, 491, 532, 533, 535, 542, 543, 556, 558,
559, 560, 562, 566, 569, 574, 577, 579, 582, 585
masa del átomo, 34, 35, 69, 79
materia, 13, 14, 15, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 31,
33, 36, 38, 59, 60, 62, 63, 71, 74, 76, 78, 79, 95,
96, 102, 105, 137, 147, 163, 164, 165, 179, 216,
226, 234, 333, 396, 399, 406, 442, 533, 548, 549,
550, 551, 553, 554, 563
Maxwell, 104, 112, 116, 426
mecánica cuántica, 60, 84, 86, 513, 515
mecanismo de reacción, 501
membranas semipermeables, 279
Mendeleev, 71, 72, 130, 161, 213
menisco, 123, 147, 148
Meyer, 71, 161
mezclas, 27, 28, 29, 96, 236, 269, 316, 317, 318,
319, 357, 395
mezclas líquidas, 316
micela, 398
Michaelis-Menten, 509
Millikan, 64, 65
mol, 15, 38, 39, 40, 41, 43, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51,
52, 53, 54, 55, 56, 73, 74, 83, 88, 96, 101, 111,
115, 116, 118, 121, 125, 126, 134, 139, 140, 141,
150, 154, 155, 156, 157, 159, 160, 183, 185, 186,
207, 208, 218, 220, 221, 222, 223, 226, 235, 238,
239, 240, 241, 242, 243, 248, 249, 251, 253, 254,
257, 261, 268, 273, 274, 277, 278, 281, 285, 286,
287, 289, 290, 291, 293, 294, 302, 322, 327, 328,
329, 337, 357, 372, 382, 383, 390, 391, 395, 401,
405, 411, 414, 420, 422, 426, 429, 435, 436, 437,
438, 445, 446, 447, 462, 476, 491, 492, 508, 509,
510, 511, 513, 517, 518, 519, 521, 523, 524, 560,
562, 573, 582, 583, 584, 585, 586, 597, 598, 599,
600, 601, 602
molalidad, 249, 273, 276, 277, 278, 281, 287, 291
molar, 150, 154, 155, 156, 157, 160, 218, 248, 251,
253, 261, 272, 281, 286, 290, 324, 406, 445, 446,
447, 448, 578, 585
molécula, 36, 37, 39, 40, 41, 46, 52, 57, 59, 66, 72,
74, 84, 85, 86, 87, 89, 92, 98, 99, 100, 101, 102,
105, 113, 114, 115, 116, 126, 127, 132, 133, 134,

145, 146, 147, 149, 151, 160, 200, 201, 229, 284,
292, 303, 345, 347, 349, 396, 397, 399, 401, 402,
403, 404, 405, 406, 408, 428, 432, 439, 451, 455,
456, 483, 507, 508, 509, 516, 517, 518, 519, 523,
550, 556
momento dipolar, 89, 92, 98, 99, 250
monotropía, 198
multicapas, 404

N

nanotecnología, 95, 401
Nernst, 409, 439, 463, 465, 467, 468, 485, 493
neutralización, 202, 221, 238, 288, 297, 335, 411
neutrón, 69, 393, 535, 537, 559, 566, 569, 570, 584
niveles de energía, 82, 564
Nobel, 64, 177, 178, 183, 245, 295, 333, 393, 428,
439, 513, 520, 525, 557
nomenclatura, 14, 41, 42, 43, 44, 45, 104, 137, 143
núcleo, 69, 70, 79, 80, 85, 86, 92, 409, 527, 528,
534, 538, 540, 559, 562, 566, 569, 570
número atómico, 70, 72, 73, 90, 451, 527, 530, 532,
537, 569, 570
número cuántico, 81
número de coordinación, 193, 194, 195, 196, 207
número de Stock, 42

O

Ohm, 443, 583
orden de enlace, 87, 88
orden de reacción, 415, 416, 424, 437, 438, 581
ósmosis, 279, 280, 282, 283, 284
Ostwald, 295, 409, 448, 507
oxidación, 143, 334, 450, 451, 452, 453, 454, 456,
458, 459, 464, 465, 466, 473, 474, 475, 477, 478,
480, 481, 484, 489, 494, 495, 500, 507, 515, 518,
610
oxidorreducción, 452
oxoácidos, 43, 44
oxoaniones, 43, 44
ozono, 36, 421, 515, 516, 518, 519, 520, 521, 522,
524

P

partículas β , 96, 540
partículas coloidales, 395, 396, 397, 400

Paschen, 79
Pauling, 87, 513
período, 72, 73, 74, 532, 544, 545, 548, 555, 557,
558, 561, 572, 574, 575, 577
peso atómico, 161, 209
peso molecular, 54, 100, 126, 150, 155, 261, 274,
277, 278, 281, 290, 291, 292, 293, 314, 396
Pfund, 79
pH, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 357,
358, 359, 360, 361, 366, 368, 369, 370, 373, 374,
375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384,
385, 386, 387, 388, 389, 390, 466, 468, 469, 480,
485, 487, 488, 497, 577, 578, 580, 582, 610
pila de Daniel, 458, 459, 463, 467
Pilling y Bedworth, 484
Planck, 76, 78, 79, 81, 91, 523, 584
plutonio, 561, 567
polar, 87, 99, 102, 160, 250, 397, 398, 406
polaridad, 87, 89, 100, 101
polarizabilidad, 99, 100
polarización, 347, 348
polimorfismo, 198, 199
potencial de electrodo, 461, 482, 483, 485, 578
potencial de ionización, 71, 72, 73, 83, 86, 87, 184
precipitación selectiva de iones, 339
presión, 57, 60, 93, 95, 102, 105, 106, 110, 111, 112,
114, 115, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126,
127, 131, 132, 134, 135, 136, 137, 138, 140, 141,
146, 151, 152, 153, 154, 155, 158, 159, 160, 163,
164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173,
174, 175, 176, 198, 215, 216, 217, 218, 219, 220,
221, 223, 224, 225, 228, 229, 231, 232, 233, 234,
236, 238, 242, 245, 251, 257, 258, 259, 260, 261,
262, 263, 264, 269, 271, 274, 275, 276, 278, 279,
280, 281, 282, 283, 290, 291, 292, 293, 294, 298,
299, 300, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 321,
322, 323, 324, 326, 327, 328, 329, 330, 333, 348,
371, 372, 373, 378, 379, 402, 403, 404, 405, 411,
416, 427, 461, 468, 486, 533, 544, 578, 579, 580,
581, 585, 586, 590
presión crítica, 137, 138, 175
presión de vapor, 121, 123, 126, 151, 152, 153, 154,
155, 158, 159, 160, 164, 168, 174, 175, 258, 259,
260, 261, 262, 263, 264, 269, 271, 274, 275, 276,
278, 279, 281, 290, 294, 326, 404, 579

presión osmótica, 245, 278, 280, 281, 283, 291, 292, 293, 294, 581
presión parcial, 125, 127, 174, 236, 257, 258, 299, 300, 323, 371, 372, 373, 378, 379, 468
primer principio de la termodinámica, 221, 227
proceso elemental, 424
proceso espontáneo, 227, 229, 230, 231, 233
proceso forzado, 227, 230, 231
proceso reversible, 231, 509
producto de solubilidad, 336, 337, 338, 339, 340, 481, 492
producto iónico, 349, 363, 364, 373
propiedades coligativas, 258, 281, 284, 285, 320
propiedades extensivas, 23
propiedades intensivas, 23
protón, 42, 66, 67, 69, 70, 342, 343, 344, 347, 376, 456, 503, 535, 537, 569, 570, 584
puente de hidrógeno, 101, 102, 146, 148, 150, 155
puente de Wheatstone, 444
puente salino, 458, 459, 462
punto de ebullición, 29, 241, 269, 270, 273, 274, 275, 278, 281, 291
punto de fusión, 29, 156, 180, 208, 274, 275, 277, 278, 281, 316, 317, 318, 320
punto triple, 166, 170, 174, 175

Q

química de superficie, 400, 439
quimiluminiscencia, 518, 524
quimisorción, 401

R

radiaciones ionizantes, 533, 549, 553
radiactividad, 16, 67, 527, 541, 553, 555, 563
radio atómico, 71, 72, 73, 210
radiofármacos, 557, 572
radioisótopos, 553, 557, 559
radionucleídos, 529, 530, 534, 537, 539, 542, 544, 548, 550, 554, 556, 557, 558, 572, 573, 574
radioterapia, 553
radón, 529, 539
Raoult, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 269, 272, 274, 290, 294
rayos canales, 65
rayos X, 62, 64, 180, 181, 182, 183, 525, 533, 552
reacción directa, 127, 184, 298, 299, 322, 333, 343, 425, 434, 436, 460

reacción endotérmica, 428
reacción exotérmica, 427, 428, 501, 512
reacción indirecta, 413
reacciones en cadena, 430, 431, 432
reacciones endotérmicas, 427
reacciones heterogéneas, 416, 417
reacciones homogéneas, 416, 425
red cristalina, 187, 200, 209, 483
redox, 16, 441, 450, 452, 453, 457, 464
reducción, 26, 53, 141, 450, 452, 453, 458, 459, 463, 464, 465, 466, 473, 475, 480, 482, 483, 495, 496, 507, 515, 544
regla de las fases, 15, 169, 170, 313, 326
relación de radios, 195, 196, 197
resistencia, 23, 148, 442, 443, 444, 462, 489
resistividad, 443
reversible, 297, 298, 300, 324, 400, 414, 460
riñón artificial, 283, 284
Rutherford, 68, 69, 70, 79, 393
rutilo, 196, 197
Rydberg, 79, 83, 585

S

sal, 16, 44, 45, 46, 60, 129, 130, 179, 229, 247, 248, 250, 252, 253, 254, 255, 256, 271, 282, 284, 292, 319, 320, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 354, 355, 356, 357, 364, 365, 366, 383, 386, 387, 390, 395, 474, 525, 635
saturada, 29, 251, 255, 256, 337, 338, 379, 390, 418, 464, 468, 579, 580
Schottky, 201
segundo principio de la termodinámica, 227, 230, 635
semidesintegración, 532, 544, 545, 546, 548, 558, 572, 574
separación de isótopos, 582
símbolos, 28, 36, 81, 90, 190
simetría, 89, 187, 188, 190
sistema, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 32, 41, 43, 45, 84, 85, 96, 99, 105, 108, 111, 113, 121, 132, 136, 145, 147, 151, 153, 161, 164, 165, 167, 168, 169, 170, 176, 183, 197, 205, 211, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 224, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 236, 242, 247, 250, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 262, 263, 266, 269, 279, 280, 283, 294, 298, 299, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 322, 323, 325, 326, 328, 329,

330, 334, 337, 340, 342, 343, 344, 345, 346, 350,
353, 354, 365, 370, 372, 376, 378, 379, 380, 399,
400, 403, 411, 413, 415, 427, 428, 439, 442, 445,
449, 462, 464, 465, 466, 499, 503, 510, 515, 516,
518, 525, 533, 543, 553, 554, 556, 558, 575, 580,
584, 635

sistema abierto, 21, 22, 25, 26, 234, 376, 378, 379,
635

sistema aislado, 21, 216

sistema cerrado, 21, 22, 25, 151, 299, 376, 379

sistema heterogéneo, 26, 27

sistema homogéneo, 247

sistemas cristalográficos, 190, 191

smog, 16, 515, 521, 522, 524

sobreenfriamiento, 317

sobrepotencial, 480, 483

sobresaturada, 256

sólido, 24, 26, 27, 28, 47, 72, 95, 96, 100, 145, 146,
156, 163, 164, 166, 167, 168, 171, 172, 173, 175,
179, 180, 181, 182, 183, 184, 186, 194, 200, 202,
203, 204, 207, 227, 229, 232, 247, 250, 251, 252,
256, 275, 276, 298, 305, 316, 317, 318, 319, 326,
327, 328, 330, 336, 337, 340, 391, 396, 400, 401,
402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 439, 442, 485,
499, 506, 579, 599, 635

sólidos amorfos, 179, 180

sólidos cristalinos, 179, 180, 183, 204

sólidos moleculares, 208

solubilidad, 250, 251, 252, 254, 255, 256, 257, 258,
274, 320, 327, 336, 337, 338, 339, 341, 372, 376,
379, 390, 406, 485, 578, 580

solución ideal, 268

soluciones diluidas, 274, 281, 292, 295, 313, 335,
463

soluciones reguladoras, 356, 357, 361

soluto, 248, 249, 250, 251, 252, 254, 256, 258, 260,
261, 262, 264, 271, 272, 273, 274, 278, 280, 282,
284, 285, 286, 287, 288, 290, 291, 292, 293, 312,
313, 314, 315, 351, 395, 405, 406, 448

solvatación, 250

solvente, 47, 168, 248, 249, 250, 251, 252, 254, 257,
258, 259, 260, 261, 262, 264, 271, 272, 273, 274,
275, 276, 278, 279, 280, 282, 283, 285, 286, 287,
291, 305, 313, 314, 315, 316, 320, 335, 343, 344,
346, 348, 395, 405, 406, 429, 479

Sommerfeld, 84, 513

sonido, 565

Stokes, 62, 65

Stoney, 60, 62

sublimación, 163, 166, 184, 221, 275, 326, 330

sustancia, 26, 27, 28, 29, 31, 35, 36, 39, 40, 48, 52,
53, 95, 96, 102, 105, 117, 150, 155, 156, 157,
160, 163, 164, 165, 166, 168, 171, 173, 186, 197,
198, 218, 220, 221, 225, 235, 237, 239, 250, 251,
252, 254, 271, 274, 281, 316, 342, 343, 346, 350,
358, 377, 398, 407, 421, 427, 441, 450, 457, 476,
480, 499, 509, 511, 517, 523, 525, 540, 542, 553,
564, 581, 583, 635

sustitución, 201, 202, 208, 365

T

tabla periódica, 409, 573, 577

temperatura, 22, 23, 35, 57, 76, 93, 100, 101, 102,
105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 117, 119,
120, 121, 123, 124, 125, 126, 127, 129, 132, 135,
136, 137, 138, 139, 141, 147, 148, 149, 150, 151,
153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 163, 164,
165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174,
175, 179, 180, 198, 202, 208, 215, 216, 217, 218,
220, 224, 225, 226, 228, 230, 231, 232, 233, 234,
235, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 250, 251, 254,
255, 256, 257, 258, 259, 261, 265, 266, 267, 269,
270, 271, 274, 275, 276, 277, 278, 280, 291, 292,
293, 294, 300, 302, 303, 305, 306, 307, 308, 309,
310, 312, 313, 314, 315, 317, 318, 322, 326, 327,
328, 329, 330, 336, 349, 372, 400, 401, 402, 404,
405, 406, 411, 415, 416, 420, 425, 426, 427, 429,
430, 431, 433, 434, 436, 461, 462, 464, 468, 477,
488, 500, 501, 502, 509, 511, 518, 520, 533, 544,
567, 579, 580, 581, 586, 587, 635

temperatura absoluta, 110, 111, 113, 119, 121, 135,
179, 230, 231, 271, 292, 430, 462, 635

temperatura crítica, 137, 139, 167, 174, 175

tensioactivos, 398

tensión superficial, 95, 147

teoría cinética, 112, 116, 131, 132, 133, 425

termodinámica, 15, 22, 139, 215, 216, 217, 219, 227,
230, 231, 233, 299, 409, 411, 462, 464, 517, 635

termómetro, 108, 151, 224, 225, 635

termonucleares, 562

termoquímica, 215, 221, 253

Thomson, 63, 64, 65, 68, 69, 139, 393

titulación, 341, 366, 367, 368, 369, 376, 380, 381,
449, 450, 469

titulación conductimétrica, 449, 450
trabajo, 14, 19, 22, 24, 36, 57, 68, 71, 103, 104, 119,
129, 132, 161, 178, 195, 215, 218, 219, 226, 230,
233, 234, 242, 245, 251, 295, 310, 314, 333, 393,
409, 439, 442, 511, 525, 550, 586, 635
Traube, 406
tritio, 528, 562, 567
Trouton, 155
Tyndall, 396

U

unidades, 16, 33, 35, 38, 39, 89, 91, 111, 119, 121,
124, 126, 197, 198, 218, 248, 249, 257, 290, 301,
417, 438, 442, 443, 535, 569, 583, 586, 590, 635
uranio, 92, 226, 525, 527, 539, 540, 559, 560, 568,
582, 635

V

vacancia, 200, 201
van der Waals, 15, 133, 134, 135, 137, 138, 140, 400
vaporización, 148, 150, 154, 155, 156, 157, 160,
164, 221, 271, 273, 275, 401, 404
variables termodinámicas, 216
velocidad de reacción, 412, 413, 414, 415, 417, 424,
425, 437, 502, 578
venenos, 506, 509
vida media, 421, 423, 431, 438, 519
viscosidad, 65, 95, 148
volumen, 23, 29, 57, 96, 105, 106, 107, 108, 109,
110, 111, 113, 114, 115, 117, 119, 120, 121, 122,
123, 124, 125, 126, 127, 132, 133, 134, 135, 136,
137, 138, 141, 146, 147, 152, 158, 161, 164, 174,
179, 205, 209, 211, 215, 216, 217, 218, 219, 224,
225, 228, 238, 249, 257, 275, 280, 282, 288, 289,
292, 293, 294, 306, 307, 309, 310, 322, 324, 357,
366, 367, 368, 369, 370, 371, 389, 390, 391, 396,
399, 400, 405, 421, 437, 450, 494, 553, 556, 575,
577, 578, 579, 580, 582, 635
von Laue, 182

W

Wilson, 64, 564

Z

Zeeman, 84