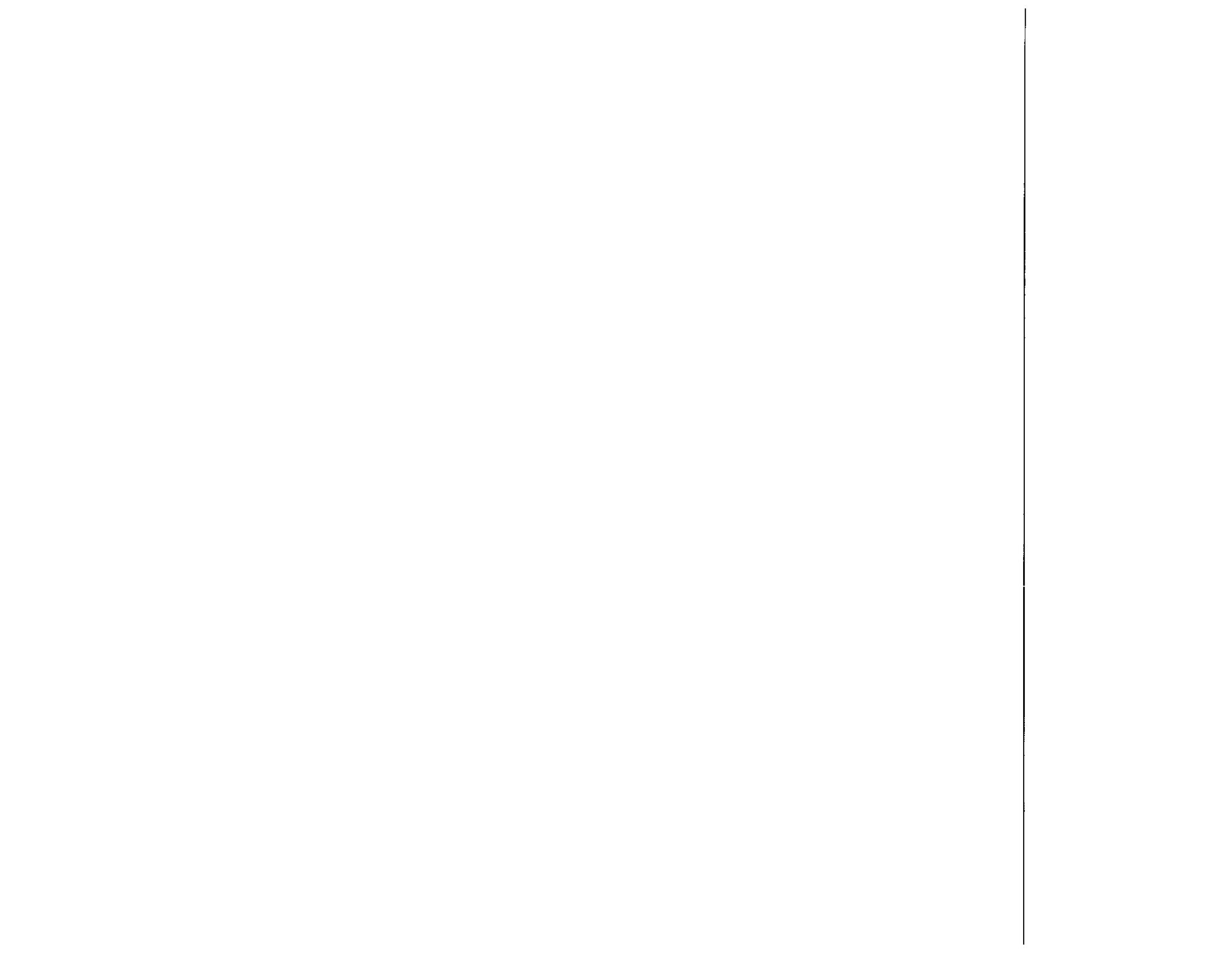


QUÍMICA BÁSICA

SEXTA EDICIÓN



QUÍMICA BÁSICA

SEXTA EDICIÓN

AUTORES

Cecilia D. Di Risio
Mario Roverano
Isabel M. Vazquez



Di Risio, Cecilia

Química básica / Cecilia Di Risio ; Mario Roverano ; Isabel Vázquez. - 6a ed mejorada. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : C.C.C Editorial Educando, 2018.
506 p. ; 22 x 24 cm.

ISBN 978-950-807-039-5

1. Química. I. Roverano, Mario II. Vázquez, Isabel III. Título
CDD 540

AUTORES

Dra. Cecilia D. Di Risio

Dra. Isabel M. Vazquez

Lic. Mario Roverano

Diseño y diagramación: Julio Cesar Mendez

© **Editorial CCC Educando**

Av. Warnes 2361/5 (1417)

Capital Federal

Con una tirada de 2500 ejemplares

Impreso en Argentina

Queda hecho el depósito que previene la ley 11.723

ISBN 978-950-807-039-5

No se permite la reproducción total o parcial, de este libro, ni su almacenamiento en un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio, electrónico, mecánico, fotocopia u otros métodos, sin el permiso previo del editor.

PRÓLOGO A LA 6^{ta} EDICIÓN

Esa sexta edición de nuestro texto sigue los lineamientos de la obra original, en cuanto está pensada y diseñada como un texto para alumnos en su primer curso de Química. En ese sentido, se ha preferido remarcar conceptos fundamentales dando pie a futuras profundizaciones, y ofrecer una ejercitación adecuada para fijar esos conceptos en cada tema abordado; por eso, se desarrollan en detalle muchos ejemplos de problemas numéricos y su resolución.

Sobre la base de la estructura de las ediciones, en ésta se ha agregado el estudio de la velocidad con la que ocurren las reacciones: la Cinética Química. Consideramos que con la inclusión de este importante tema (no abordado anteriormente), se completa el panorama de un curso de Química General que incluye además una introducción al estudio de las moléculas orgánicas y de interés biológico.

A lo largo de los 12 años transcurridos desde la primera edición de este libro (en 2006), esta obra ha ido cambiando y completándose con nuevos tópicos, nuevos ejemplos y más ejercitación; esto ha sido fruto de la experiencia propia y de la transmitida por numerosos colegas docentes universitarios (del Ciclo Básico Común de la Universidad de Buenos Aires) y de escuelas medias que utilizan el texto en sus cursos. También hemos recibido muy valiosos aportes, críticas y comentarios de estudiantes que guiaron sus primeros pasos en el estudio de la disciplina Química con su lectura y estudio de este libro. A todos ellos, nuestro agradecimiento.

Queremos destacar el aporte fundamental del Prof. Dr. Jorge A.O. Bruno en el desarrollo del Capítulo 11 (La velocidad de las reacciones químicas) de esta edición ampliada, y en la revisión final de la obra, y manifestar nuestro profundo agradecimiento al colega docente e investigador.

Por último, deseamos manifestar que, como docentes e investigadores, en el marco de nuestra realidad académica, lo que queremos es brindarle al estudiante que se acerca a la Química por primera vez el conocimiento de contenidos disciplinares que serán una base para profundizar o derivar en el transcurso de sus estudios subsiguientes, y además, el conocimiento de la Química como ciencia útil y cuyos avances tienen una relación directa con la vida cotidiana. Creemos que este texto es una contribución en ese sentido.

Prólogo: algunas palabras acerca de este libro

Este libro está dirigido a los estudiantes que se ponen en contacto con la Química a nivel universitario por primera vez, con el objeto de brindarles una herramienta útil y eficaz para iniciarse en el mundo de la Química.

Lo escribimos porque hemos percibido que los alumnos, en los primeros años de estudio de la Química, necesitan disponer de un texto que complemente la labor del docente en el aula, que incluya tanto los principios fundamentales de la disciplina como ejemplos de ejercicios numéricos resueltos en detalle. Esperamos que este libro brinde al estudiante un camino accesible para iniciarse en esta ciencia, ya que está diseñado para cursos básicos, normalmente semestrales. Hemos dado particular importancia a la adquisición de las herramientas que permiten incorporar los conceptos fundamentales de la Química. En este texto básico se prefirió explicar y remarcar conceptos fundamentales antes que desarrollar exhaustivamente algunos temas, para preparar adecuadamente al estudiante y facilitarle la comprensión correcta en cursos posteriores.

El libro ha sido dividido en doce capítulos en los que se incluye una serie de ejercicios de aplicación de los contenidos tratados en el mismo, con la mayoría de las respuestas. Luego de una introducción general, los Capítulos 2, 3, 4, y 5 introducen el estudio de la visión submicroscópica de la materia, con referencias a la integración con los fenómenos macroscópicos que se detallan más adelante. El Capítulo 6 comienza a integrar las propiedades submicroscópicas con las observables macroscópicamente, mediante el estudio de la forma de moléculas sencillas y las fuerzas entre partículas, que permiten explicar muchas de las propiedades de las sustancias. El Capítulo 7 proporciona al estudiante una introducción al estudio de compuestos simples del carbono, que se explican con cierto detalle. Además se describen de manera sencilla, diversos compuestos de interés biológico. El conocimiento básico de los distintos tipos de compuestos permitirá al estudiante analizar a posteriori propiedades y comportamiento de diferentes sustancias químicas, y de esta manera acceder a un nivel general de conocimientos. En los Capítulos 8, 9 y 10 se detallan propiedades de las soluciones y los gases, y la estequiometría de las reacciones. En los Capítulos 11 y 12 se trata el concepto de equilibrio químico, detallando particularmente el de ácido-base, y se presentan numerosos ejemplos de cálculo, así como una abundante ejercitación.

Asimismo, en varios de los capítulos anexamos apéndices con tablas y datos, y secciones que permiten ampliar y profundizar los temas tratados, conectando la Química con las experiencias cotidianas. En el apéndice del Capítulo 5, se incluye una sección donde se explican cómo pueden escribirse las fórmulas y nombrar los compuestos inorgánicos.

Química Básica es el resultado de nuestra extensa experiencia docente y de innumerables intercambios de opiniones entre nosotros y varios de nuestros colegas, a los que agradecemos el habernos alentado para escribirlo. Como suele suceder cuando un trabajo como el que emprendimos ve la luz por primera vez, puede haber ocurrido que se hayan deslizado algunos errores involuntarios o que ciertas explicaciones sean factibles de ser mejoradas. Cualquier sugerencia y comentario constructivo será muy bien recibido por nosotros.

Agradecemos a todos los que nos han aportado valiosas críticas y sugerencias. En particular, queremos reconocer a Delia y Ricardo su gran colaboración tanto en la revisión crítica de cada capítulo como en los comentarios y opiniones acertadas, así como el aliento permanente que nos brindaron ellos y Mario; probablemente sin todos ellos difícilmente estas páginas hubieran sido publicadas. También hacemos extensivo nuestro agradecimiento a los diseñadores, por la paciencia que han tenido con nosotros.

Finalmente, esperamos que nuestro libro estimule al estudiante y le sea útil para comenzar a construir una base para el conocimiento de esta disciplina, que le permita seguir profundizando en estos y otros tópicos, en el amplio y complejo mundo de la Química.

ÍNDICE

1. EL MUNDO DE LA QUÍMICA

INTRODUCCIÓN	18
LA MATERIA	18
Masa, peso y energía	19
LA MATERIA Y SUS ESTADOS	20
El modelo cinético	21
Los cambios de estado	23
LA MATERIA Y SUS PROPIEDADES	25
LOS SISTEMAS MATERIALES	26
Clasificación de los sistemas materiales	27
LAS SOLUCIONES	29
Aleaciones	30
SEPARACIÓN DE SISTEMAS MATERIALES	31
LAS SUSTANCIAS	32
Sustancias simples y compuestas	33
Los elementos y sus símbolos	34
COMPOSICIÓN DE LOS SISTEMAS MATERIALES	36
LA CONSERVACIÓN DE LA MATERIA	39
Equivalencia entre masa y energía	40
EJERCICIOS	42

2. ÁTOMOS Y MOLÉCULAS

INTRODUCCIÓN	52
¿De qué está hecho el Universo?	52
John Dalton y Amedeo Avogadro	52
LA COMPOSICIÓN DE LOS ÁTOMOS	54
Las partículas subatómicas	54
El núcleo atómico	57
El tamaño de los átomos	57
El número atómico y el número másico	58
LA TEORÍA ATÓMICO-MOLECULAR	62
FÓRMULAS Y MODELOS MOLECULARES.....	63
Las fórmulas químicas	63
Los modelos moleculares	65
SUSTANCIAS MOLECULARES, IÓNICAS Y METALES.....	66
MASA ATÓMICA Y MASA MOLECULAR.....	68
La unidad de masa atómica.....	69
La masa atómica promedio	70
LA CANTIDAD DE SUSTANCIA	72
Concepto de cantidad de sustancia	72
La constante de Avogadro	73
LA MASA MOLAR Y EL VOLUMEN MOLAR.....	74
La masa molar de un elemento	74
La masa molar de una sustancia	76
El volumen molar de una sustancia	78
EJERCICIOS	82

3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS

INTRODUCCIÓN	90
Breve reseña histórica	90
LA NATURALEZA DE LA LUZ.....	91
EL MODELO DE BOHR PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.....	96
Los espectros	96
Postulados de Bohr	97
EL MODELO ACTUAL.....	99
La mecánica cuántica	101
Los orbitales y los números cuánticos	104
LOS ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS	106
Atracciones y repulsiones	106
Configuraciones electrónicas	108
Configuración electrónica externa	114
EJERCICIOS	116

4. CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

INTRODUCCIÓN HISTÓRICA	122
Tríadas y octavas	122
Mendeleev y su tabla	123
LA TABLA ACTUAL	126
El último ordenamiento	126
Descripción de la Tabla Periódica	127
CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y TABLA	130
CLASIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS	133
Elementos representativos (bloques s y p)	133
Elementos de transición (bloque d)	136
Elementos de transición interna (bloque f)	136
PROPIEDADES PERIÓDICAS	136
Radio atómico	136
Radio iónico	140
Energía de ionización	141
Electronegatividad	143
EJERCICIOS	146

5. ENLACES QUÍMICOS

INTRODUCCIÓN	154
Los electrones de valencia	155
La naturaleza de los enlaces químicos	155
CONCEPCIÓN DE LOS ENLACES QUÍMICOS Y SÍMBOLOS DE LEWIS	156
EL ENLACE IÓNICO	159
EL ENLACE COVALENTE	161
Polaridad de los enlaces	166
Carácter iónico parcial	168
EL ENLACE METÁLICO	168
ESTRUCTURAS DE LEWIS DE SUSTANCIAS MOLECULARES Y SUSTANCIAS IÓNICAS	170
Sustancias moleculares	170
Las estructuras de Lewis y la regla del octeto	173
Iones y compuestos iónicos	174
Resonancia	177
EJERCICIOS	179

6. LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS Y SUS INTERACCIONES

INTRODUCCIÓN	192
LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS	192
La Teoría de Repulsión de los Pares Electrónicos de Valencia	194
LA POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS	200
Determinación de momentos dipolares	201

INTERACCIONES ENTRE PARTÍCULAS Y PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS	207
Fuerzas de London	208
Fuerzas dipolares	209
Interacciones de hidrógeno	211
EJERCICIOS	221

7. COMPUESTOS DEL CARBONO

INTRODUCCIÓN	226
Familias y grupos funcionales	227
HIDROCARBUROS	230
Alcanos	230
Alquenos	237
Alquinos	240
Hidrocarburos aromáticos	241
Compuestos halogenados	243
COMPUESTOS OXIGENADOS	244
Alcoholes	244
Éteres	245
Aldehídos y cetonas	246
Ácidos carboxílicos	247
Ésteres	248
COMPUESTOS NITROGENADOS	249
Aminas	249
Amidas	250
Nitrilos	250
ISOMERÍA	251
Isomería estructural	251
Estereoisomería	252
PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA MOLECULAR	263
Puntos de ebullición de sustancias orgánicas	264
Solubilidad de sustancias orgánicas en agua	270
POLÍMEROS Y BIOPOLÍMEROS	273
GRASAS Y ACEITES	283
EJERCICIOS	286

8. EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES

INTRODUCCIÓN	298
Variables de Estado	298
TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES	301
LEYES EMPÍRICAS DE LOS GASES	303
Relación Presión-Volumen (Ley de Boyle)	303
Relación Volumen-Temperatura (Ley de Charles)	304
Relación Volumen y número de moléculas (Ley de Avogadro)	305
La ecuación general del gas ideal	306

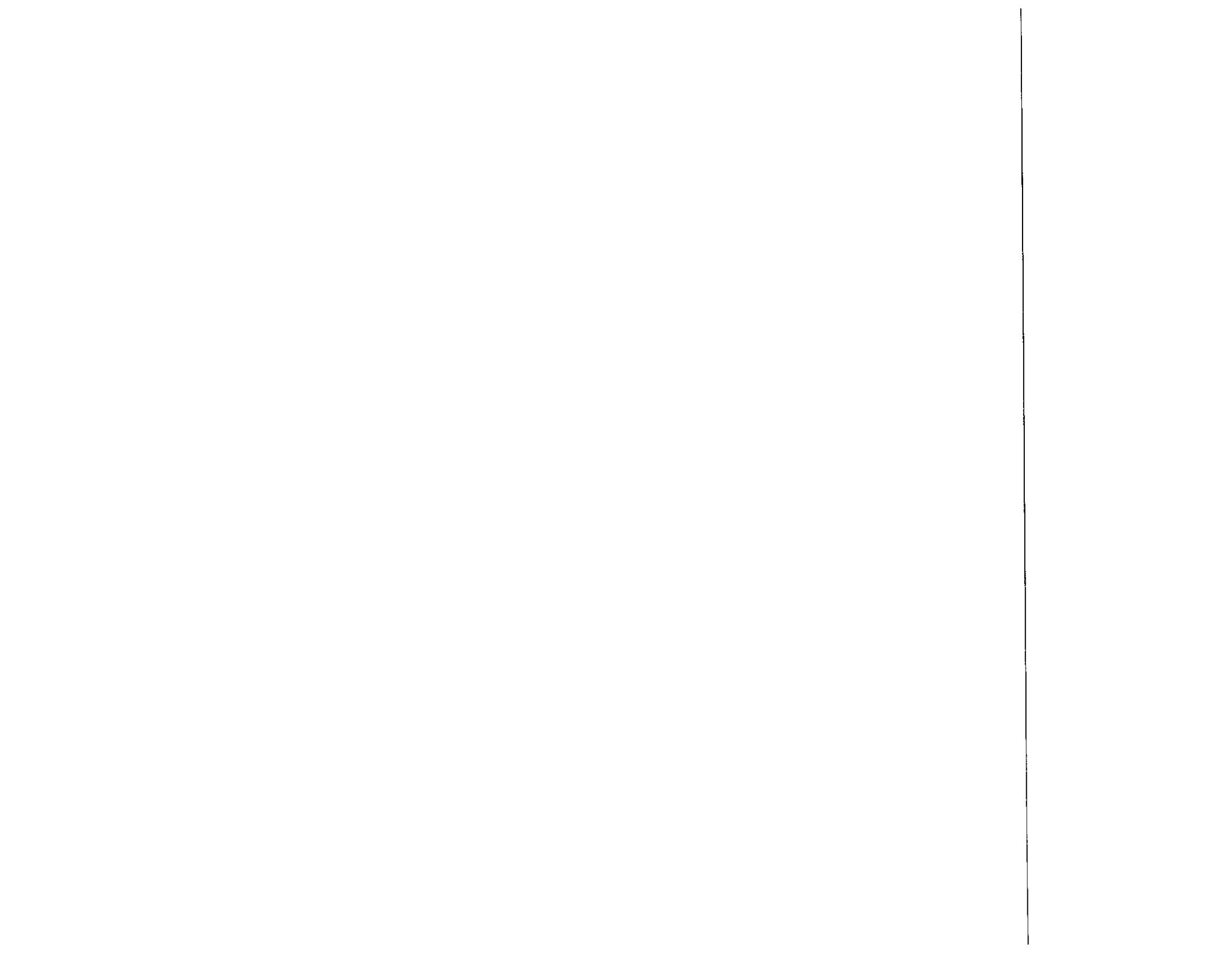
MEZCLAS DE GASES	311
GASES REALES	314
La ecuación de Van der Waals	315
La ecuación virial	317
EJERCICIOS	318
9. LAS SOLUCIONES	
INTRODUCCIÓN	324
El proceso de disolución	326
CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES	327
Formas de expresar la concentración	328
DILUCIÓN Y CONCENTRACIÓN	338
¿Qué significa diluir?	338
¿Qué significa concentrar?	343
Mezcla de soluciones de un mismo soluto	344
SOLUCIONES SATURADAS Y SOLUBILIDAD	345
SOLUCIONES DE ELECTROLITOS	347
Electrolitos fuertes y débiles	349
PROPIEDADES COLIGATIVAS	352
EJERCICIOS	356
10. LOS CAMBIOS QUÍMICOS	
INTRODUCCIÓN	360
ECUACIONES Y REACCIONES	361
Ecuaciones químicas	361
Reacciones químicas	364
CALCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	370
El reactivo limitante	374
Pureza de los reactivos	377
Rendimiento de una reacción	378
REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS	384
EJERCICIOS	386
11. LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS	
INTRODUCCIÓN	396
COMO EXPRESAR LA VELOCIDAD DE REACCION	397
DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LA CONCENTRACIÓN:	
ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN	401
Determinación de los órdenes parciales de reacción y de la	
constante de velocidad	403
DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	
CON LA TEMPERATURA	407
MECANISMOS DE REACCIÓN	409
LOS CATALIZADORES	411
EJERCICIOS	414

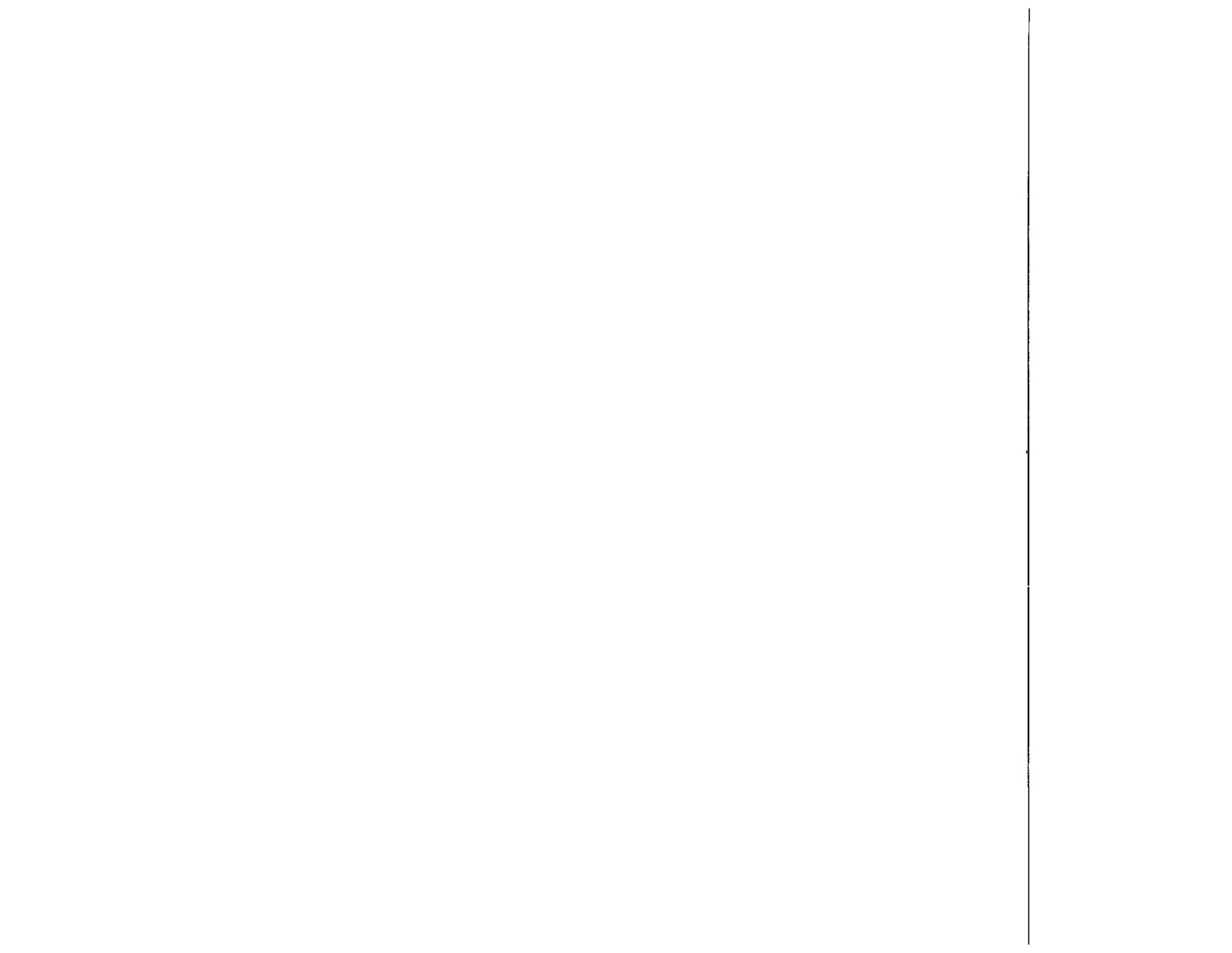
12. EQUILIBRIO QUÍMICO

INTRODUCCIÓN	420
Concepto de equilibrio dinámico	420
Equilibrio Químico	421
LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO	424
Cálculos en el equilibrio químico	427
La posición de equilibrio y el valor de K_c	434
Evolución de un sistema hacia el equilibrio	436
MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO	438
Variación de la presión total o del volumen	438
Cambio en las cantidades de reactivos y/o productos	441
Variación de la temperatura del sistema	443
EJERCICIOS	448

13. ÁCIDOS Y BASES

INTRODUCCIÓN	456
CONCEPTO DE ÁCIDO Y DE BASE	456
Teoría ácido-base de Brønsted y Lowry	457
Ejemplos de ácidos y de bases	460
Autoionización del agua	460
CONCEPTO DE pH	462
FUERZA DE ÁCIDOS Y DE BASES	464
Ácidos fuertes	464
Bases fuertes	465
Ácidos débiles	467
Bases débiles	473
Grado de disociación de ácidos y de bases débiles	477
Fuerza de un ácido y de su base conjugada	480
Comportamiento ácido-base de las sales	483
SOLUCIONES REGULADORAS	484
La ecuación buffer	487
Acción reguladora	489
Cómo elegir un sistema buffer	492
Capacidad reguladora	495
EJERCICIOS	498





1

EL MUNDO DE LA QUÍMICA

- 1. INTRODUCCIÓN**
- 2. LA MATERIA**
Masa, peso y energía
- 3. LA MATERIA Y SUS ESTADOS**
El modelo cinético
Los cambios de estado
- 4. LA MATERIA Y SUS PROPIEDADES**
- 5. LOS SISTEMAS MATERIALES**
Clasificación de los sistemas materiales
- 6. LAS SOLUCIONES**
Aleaciones
- 7. SEPARACIÓN DE SISTEMAS MATERIALES**
- 8. LAS SUSTANCIAS**
Sustancias simples y compuestas
Los elementos y sus símbolos
- 9. COMPOSICIÓN DE LOS SISTEMAS MATERIALES**
- 10. LA CONSERVACIÓN DE LA MATERIA**
Equivalencia entre masa y energía

1. INTRODUCCIÓN

¿De qué están hechas las cosas? ¿Qué son las sustancias? ¿Y las soluciones? ¿Qué es la composición centesimal? Estas y otras preguntas intentaremos responder en este capítulo.

Cotidianamente oímos la palabra química pero, en general, no sabemos de qué se trata. Entonces surge la pregunta: ¿Qué es la Química? En nuestros días, la Química es una *herramienta* clave para conocer e interpretar nuestro mundo circundante, desde lo más pequeño como las partículas constituyentes de la materia, hasta la composición de las galaxias o los fenómenos de la vida.

Desde principios del siglo XIX, la Química ha tenido un desarrollo realmente vertiginoso. Hoy la Química es imprescindible para la evolución de otras ciencias. Está presente en la Biología, a través del estudio de la química celular, los microorganismos y las biomoléculas. En la Geología, al estudiar la composición de las rocas y los minerales. En Medicina, entre otros, en el estudio y aplicación de los medicamentos, en los métodos de diagnóstico de enfermedades y en el mejoramiento de la nutrición. En la industria aparecen constantemente mejores fibras sintéticas para la fabricación de ropas, metales más fuertes y mejores alimentos. En la agricultura, cada vez es más frecuente el uso de insecticidas y de fertilizantes químicos, para regular el crecimiento de las plantas.

Diariamente estamos en contacto con cambios que ocurren en la naturaleza: los árboles crecen, el agua se evapora, el carbón, la madera o el papel arden, el hierro se oxida. La química tiene que ver con todos estos cambios.

Los fenómenos descritos corresponden a procesos del mundo *macroscópico*, que podemos percibir con nuestros sentidos. La Química también se ocupa de interpretar y explicar cómo y por qué ocurren las cosas. Para ello es necesario internarse en la naturaleza íntima de la materia, que nos conduce a un mundo que no podemos ver ni tocar, sino apenas imaginar. *Es el mundo submicroscópico*. El método científico para el avance de las ciencias, debe conciliar ambos mundos.

La Química es una ciencia experimental y como tal requiere de la observación y la experimentación, que provienen del mundo macroscópico. Pero, para explicar los hechos observados, se requiere de la creación de un modelo teórico a nivel submicroscópico. Es decir, una teoría basada en la formulación de hipótesis o suposiciones, a través de las cuales es posible explicar los hechos experimentales. Finalmente y a manera de resumen podemos dar una respuesta más formal a la primera pregunta:

La Química es la ciencia que estudia la naturaleza de la materia, sus propiedades, las modificaciones que se producen en su composición y los cambios de energía que acompañan a las mismas.

2. LA MATERIA

Nos relacionamos con el mundo que nos rodea a través de nuestros sentidos. Son ellos los que nos permiten percibir los objetos que están a nuestro alrededor. Pero, ¿de qué están hechas las cosas?

En principio, podemos decir que todo objeto está constituido por materia. Todo lo que nos rodea es de naturaleza material: una silla, un auto, un velero, un perro, nosotros. En general, todo lo que podemos ver o tocar está constituido por materia. Llamamos materia a todo aquello que nos rodea, ocupa un lugar en el espacio y es perceptible por nuestros sentidos.

La materia tiene masa y ocupa un lugar en el espacio; decimos que es extensa. El Universo que nos rodea está formado por materia y en él ocurren fenómenos físicos y químicos.

Toda porción limitada de materia recibe el nombre de **cuerpo**. Es decir, un cuerpo es un objeto material caracterizado por su forma. Por ejemplo, son cuerpos una manzana, una silla, una pelota, el agua contenida en un vaso, o el vaso mismo.

Masa, peso y energía

Ya hemos señalado que la materia está caracterizada por tener masa. Una esfera de plomo del tamaño y aspecto de una pelota de golf, se vería igual que una auténtica, aunque sería mucho más pesada. Imaginemos qué pasaría si golpeamos con un palo de golf a esta pelota. Evidentemente, apenas se movería. En cambio, si aplicamos el mismo golpe a una pelota verdadera ésta recorrería un largo camino. Esto ocurre debido a que la pelota de plomo ofrece mayor resistencia al golpe que la de golf.

La distinta resistencia que ofrecen los cuerpos al movimiento recibe el nombre de *inercia* y es una propiedad del cuerpo. La magnitud que mide la inercia de un cuerpo es la masa. La pelota de plomo tiene más inercia que la de golf y por lo tanto tiene mayor masa. Un objeto que tiene una masa grande presenta mucha resistencia al movimiento.

La unidad de masa adoptada por el Sistema Métrico Legal Argentino (SIMELA) es el kilogramo (kg). ¿En qué se diferencia la masa de un cuerpo de su peso?

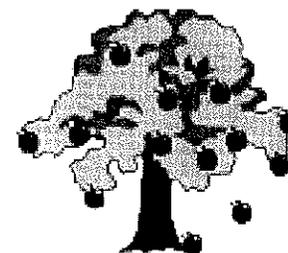
Todos sabemos que al soltar un objeto que sostenemos en la mano, se cae. Si preguntamos por qué se cae, a menudo escuchamos que es “**por la ley de la gravedad**”. Esta ley fue descubierta por Isaac Newton, según cuenta la leyenda, cuando estando sentado a la sombra de un manzano observó cómo se caían las manzanas.

Newton descubrió que entre dos cuerpos cualesquiera siempre existe una fuerza de atracción, que recibe el nombre de fuerza gravitatoria. Esta afirmación es conocida como **Ley de Gravitación Universal**. La ley se extiende a todos los objetos del Universo. Por ejemplo, la Tierra atrae a la Luna y ésta atrae a la Tierra. De aquí surge el concepto de peso de un cuerpo:

El peso de un cuerpo en un lugar determinado de la Tierra, es la fuerza de atracción que ejerce la Tierra sobre él.

El peso y la masa son magnitudes distintas. La masa de un cuerpo es una constante propia del mismo. El peso, en cambio, es una fuerza y varía ligeramente con el lugar de la Tierra donde se mida. Los químicos no usan el peso sino la masa.

Por otra parte, lo que permite que los hombres caminen, las plantas crezcan, los auto-



Isaac Newton

Nació el 25 de diciembre de 1642 en Inglaterra. Matemático y físico genial, se destacó por haber desarrollado las leyes del movimiento a las que están sujetos los cuerpos. Falleció en 1727, a los ochenta y cinco años.



móviles y los trenes funcionen, lo podemos sintetizar en una sola palabra: **Energía**.

A diferencia de la materia, no la podemos ver ni tocar, sólo la percibimos a través de sus efectos. Los científicos reconocen principalmente dos formas básicas de energía mecánica: la energía potencial y la cinética.

La energía potencial (E_p) es básicamente la capacidad que tiene un cuerpo de realizar trabajo debido a la posición que ocupa respecto de la superficie de la Tierra. Por ejemplo, el agua que se encuentra en la parte superior de una cascada, tiene energía potencial, porque puede caer. También posee energía potencial una piedra sostenida en el aire, porque tiene la posibilidad de caer. En cambio, una pelota que ha caído sobre la playa no tiene más posibilidad de caer y por lo tanto no posee energía potencial. Cuanto más alto se halla un objeto, mayor es su energía potencial.

La energía cinética (E_c), en cambio, está asociada al movimiento de un cuerpo. Por ejemplo, el movimiento del agua que cae en una cascada, o el de un atleta corriendo.

La energía cinética de un cuerpo puede calcularse mediante la fórmula $E_c = \frac{1}{2} m \times v^2$, donde m es la masa del cuerpo y v su velocidad. Cuanto mayor es la velocidad de un objeto mayor es su energía cinética.

Diariamente estamos en contacto con distintas manifestaciones de la energía. Por ejemplo, cuando conectamos una plancha, ésta recibe energía eléctrica que luego se transforma en calor (**energía calórica**). Si encendemos una lamparita, la energía eléctrica calienta el filamento de tungsteno y se transforma en luz (**energía radiante**) y calor. Las pilas que usamos a diario, proveen energía eléctrica a expensas de **energía química**. Estos ejemplos nos indican que la energía se presenta de distintas formas que pueden convertirse unas en otras.

Como veremos más adelante, Albert Einstein postuló la equivalencia entre la masa en reposo de un cuerpo y la energía, expresada por la famosa ecuación $E = m c^2$, donde c es la velocidad de la luz.

3. LA MATERIA Y SUS ESTADOS

El plasma

A muy altas temperaturas existe un cuarto estado de la materia: el plasma. Bajo condiciones extremas la materia se separa en partículas positivas y negativas. Un ejemplo del plasma lo constituye la superficie del sol. A una temperatura de aproximadamente 6000°C, los átomos del hidrógeno y del helio se dividen en partículas subatómicas.

La materia se presenta en tres estados físicos diferentes denominados **estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso**. Por ejemplo, tanto un trozo de madera como uno de carbón son sólidos; el agua o el alcohol común son líquidos; el aire que respiramos o el gas natural con que cocinamos, son gases.

Los **sólidos** tienen forma y volumen propios y prácticamente no se los pueden comprimir (son incompresibles).

Los **líquidos**, en cambio, si bien tienen volumen propio, adoptan la forma del recipiente que los contiene. Son poco compresibles.

Finalmente **los gases**, no tienen forma ni volumen propios. Ocupan todo el espacio del recipiente que los contiene y se comprimen fácilmente.

Tanto los líquidos como los gases presentan la propiedad de moverse progresivamente de una parte a otra, es decir, fluyen. Por esta razón se los conoce con el nombre de **fluidos**.

Para explicar los hechos observados en el mundo macroscópico, hay que estudiar la estructura de la materia y para ello es indispensable recurrir al mundo submicroscópico. Podemos

imaginar este mundo, admitiendo que está constituido por partículas tan pequeñas, que no pueden ser percibidas directamente por nuestros sentidos ni aún en el microscopio más potente. Una manera útil de representar la materia a nivel submicroscópico, es mediante dibujos esquemáticos, que simbolizan un ínfimo número de partículas, representativo de toda la muestra. Partiendo de la base que la materia está formada por minúsculas partículas invisibles, podemos representar, a nivel submicroscópico, los tres estados de la materia de la siguiente manera:

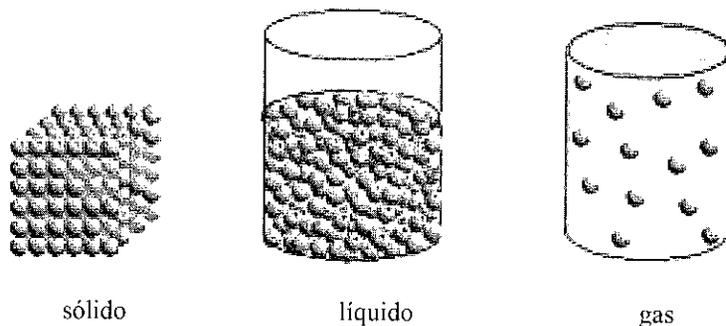


Figura 1.1: Representación submicroscópica de los estados de agregación de la materia.

En la Figura 1.1 podemos apreciar que el sólido tiene forma y volumen propio, el líquido adopta la forma del recipiente, mientras que el gas ocupa todo el espacio disponible sin tener forma ni volumen propio.

El modelo cinético

A los efectos de explicar la naturaleza de sólidos, líquidos y gases, es conveniente analizar el comportamiento de las partículas que los constituyen.

Cuando dejamos pasar los rayos del sol a través de una ventana, es muy frecuente observar polvo suspendido en el aire, que se mueve continuamente en distintas direcciones como impulsado por fuerzas invisibles. En 1827, Robert Brown observó un movimiento similar en granos de polen suspendidos en un gas o en un líquido. El movimiento era al azar en forma de zigzag y más intenso cuanto menor era el sólido suspendido y más elevada la temperatura. Este fenómeno es conocido con el nombre de movimiento browniano, en homenaje a su descubridor.

Podemos explicar este hecho suponiendo que las partículas del gas o del líquido se mueven y chocan a los granos de polen suspendidos, a los que les confieren su movimiento.

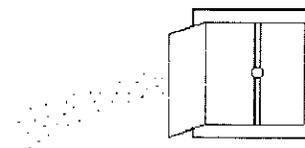
Hacia 1860 Maxwell y Boltzmann, con el objeto de dar una interpretación general de este fenómeno, propusieron la **teoría cinética de la materia**, basada en los postulados siguientes:

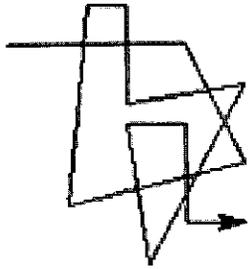
- Las partículas constituyentes de la materia están en movimiento, es decir, poseen energía cinética.

EL NIVEL SUBMICROSCÓPICO

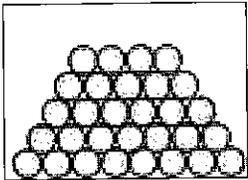


Cap. 2

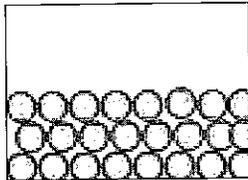




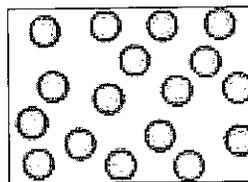
Trayectoria de un movimiento browniano



Estado sólido



Estado líquido



Estado gaseoso

- *Cuanto mayor es la temperatura tanto mayor es la energía cinética media (promedio) de las partículas.*
- *Entre las partículas que componen la materia existen fuerzas de atracción, que varían inversamente con la distancia.*

De acuerdo con esta teoría los químicos explicaron las características de sólidos, líquidos y gases, según:

• Sólidos

La energía cinética de las partículas es tan baja que no se desplazan y tampoco alcanza a compensar a la energía de atracción entre ellas, por lo cual la distancia entre partículas es pequeña y la atracción es muy intensa. Están situadas muy cerca unas de otras, ocupando posiciones fijas en el espacio y formando, en general, un ordenamiento regular que se mantiene en todo el sólido. Esto hace que los sólidos tengan forma y volumen propios y que al aumentar la presión su volumen prácticamente no varíe (son incompresibles). La energía cinética se pone de manifiesto por vibraciones alrededor de una posición fija.

• Líquidos

La energía cinética de las partículas es algo mayor que en el caso de los sólidos y, si bien no alcanza a compensar a la energía de atracción, la interacción neta disminuye lo suficiente como para que las partículas se deslicen unas sobre otras a una distancia entre partículas comparable a la de un sólido. Por esta razón los líquidos pueden fluir. Además, como las partículas del líquido no mantienen posiciones fijas, pueden adaptarse a la forma del recipiente que los contiene. Tienen volumen propio aunque no forma propia.

• Gases

La energía cinética de las partículas es la mayor de los tres estados de agregación y prácticamente compensa a la energía de atracción. Así, la interacción neta es casi nula y las partículas se desplazan casi independientemente en el recipiente que las contiene, ocupando todo el volumen a su disposición. Esto explica la gran compresibilidad de los gases, dado que un aumento de la presión implica una disminución de la distancia entre las partículas, disminuyendo el volumen, como se muestra en la Figura 1.2.



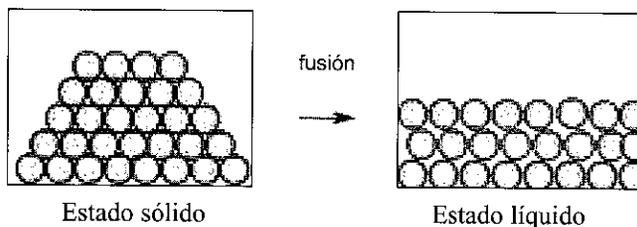
Figura 1.2: Representación submicroscópica de la compresión de un gas.

Los cambios de estado

La experiencia nos muestra que es posible pasar de un estado de agregación de la materia a otro.

Por ejemplo, todos sabemos que si dejamos durante un tiempo a temperatura ambiente un trozo de hielo (agua en estado sólido), éste se derrite formando agua al estado líquido. El hielo se ha fundido y este proceso recibe el nombre de fusión. Durante la fusión del hielo la temperatura permanece constante en 0°C .

La fusión es el pasaje del estado sólido al líquido. En los siguientes esquemas de partículas, representamos este proceso a nivel submicroscópico.



Las partículas pasan de un estado bien ordenado en el sólido a un estado menos ordenado en el líquido.

Podemos comprobar experimentalmente que durante cualquier proceso de fusión la temperatura no cambia. La temperatura a la cual ocurre la fusión depende de la sustancia en cuestión y de la presión a la que se realiza.

El punto de fusión es la temperatura a la cual un sólido funde a una presión determinada

PUNTO DE FUSIÓN

Si la fusión se realiza a presión atmosférica normal (1013 hPa), esta temperatura se denomina **punto de fusión normal**.

Si luego de la fusión del hielo calentamos el agua obtenida, la temperatura aumenta hasta llegar a los 100°C , donde permanece constante. A esta temperatura observamos que el agua hierve. Este proceso que ocurre en toda la masa del líquido, recibe el nombre de ebullición.

Ebullición: *es el pasaje de líquido a vapor que tiene lugar en toda la masa del líquido, a una temperatura y presión determinadas.*

Durante la ebullición de cualquier líquido, la temperatura permanece constante. La temperatura a la cual un líquido hierve depende de la naturaleza del mismo y de la presión.

PUNTO DE EBULLICIÓN

Es la temperatura a la cual un líquido hierve a una presión determinada

Si la ebullición ocurre a presión atmosférica normal, esta temperatura recibe el nombre de **punto de ebullición normal**.

Los puntos de fusión y de ebullición son propios de cada sustancia.

Ahora bien, es evidente que luego de lavar el piso éste se seca a temperatura ambiente. Lo mismo ocurre cuando ponemos a secar ropa, o cuando se seca nuestro cabello luego de lavarlo. Estos hechos nos indican que el agua pasa de líquido a vapor aún a temperatura ambiente. Este proceso ocurre en la superficie del líquido a cualquier temperatura y se denomina evaporación:

Evaporación: es el pasaje de líquido a vapor que se produce desde la superficie de un líquido a cualquier temperatura.

En conclusión, la diferencia esencial entre evaporación y ebullición reside en que la evaporación ocurre a cualquier temperatura y sólo desde la superficie, mientras que la ebullición se produce a una temperatura determinada, para una presión dada, y en todo el líquido. Ambos procesos suelen nombrarse mediante la palabra **vaporización**.

Los pasajes que experimenta la materia de un estado de agregación a otro, como consecuencia de absorción o liberación de calor, se denominan **cambios de estado**. Pueden lograrse mediante la variación de la temperatura, de la presión o de ambas a la vez.

Estos cambios que no producen alteraciones en la composición de la materia, son **transformaciones físicas**. Reciben nombres característicos. Los más utilizados son los que indicamos en el siguiente esquema:

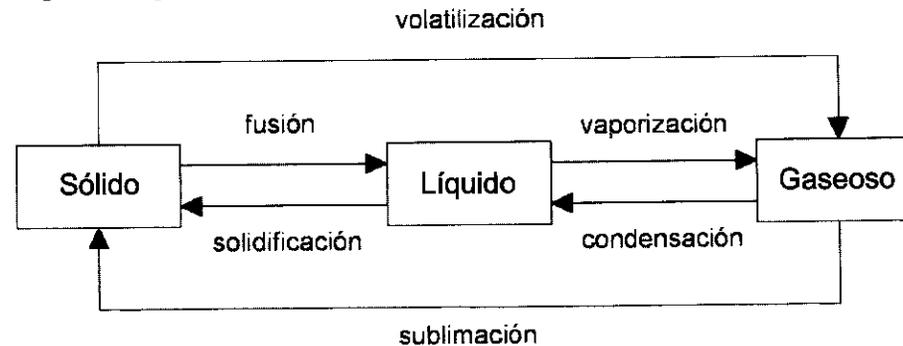


Figura 1.3: Esquema de los cambios de estado de la materia.

Quando se entrega calor a una sustancia, aumenta la velocidad media de las partículas que la componen hasta alcanzar la energía suficiente para producir el cambio de estado.

Cotidianamente podemos presenciar los distintos cambios de estado de la materia. Por ejemplo:

- Cuando calentamos cera, o cuando se producen los deshielos en el verano, estamos en presencia de procesos de **fusión**.

- En el congelamiento de los lagos en invierno, o en la formación de hielo en las heladeras, se produce la **solidificación**.
- Son ejemplos de **vaporización**, la ebullición del agua, la evaporación de un solvente, la evaporación del agua en el proceso de formación de las salinas, etc.
- La **condensación** se presenta en la formación de las nubes, o de la niebla, o en las gotitas de agua que aparecen sobre el vidrio de una ventana, en épocas de bajas temperaturas.
- La **volatilización** ocurre por ejemplo, con la naftalina que colocamos en la ropa como anti-polillas, o cuando exponemos “hielo seco” al aire.
- Cuando el yodo al estado gaseoso es enfriado, se obtienen cristales por **sublimación**.

4. LA MATERIA Y SUS PROPIEDADES

Los cuerpos presentan diversas características que permiten distinguirlos entre sí, que son sus propiedades. La densidad, el punto de ebullición, el color, el volumen y la masa, son ejemplos de propiedades.

Las propiedades como la masa, el peso y el volumen que varían con el tamaño del sistema considerado se denominan propiedades extensivas.

Las propiedades extensivas son las que dependen de la masa del sistema

Las propiedades extensivas deben medirse sobre toda la porción de materia sometida a estudio y no permiten identificar un material. En efecto, la plata y el platino pulidos son metales grises y brillantes que pueden confundirse. Midiendo las masas o los volúmenes de dos muestras de ambos metales no podemos discernir cuál es cuál. Por eso, para identificar un material es necesario analizar otras propiedades que lo caractericen.

Hemos visto que tanto la masa de una sustancia como el volumen que ocupa son propiedades extensivas. Sin embargo, si efectuáramos el cociente entre la masa y el volumen, entre distintas muestras de una misma sustancia, encontraríamos siempre el mismo valor. Este cociente entre la masa (m) y el volumen (V) de una sustancia se denomina **densidad** y se simboliza mediante la letra griega rho:

$$\rho = m/V$$

La densidad no depende de la masa de material considerado; además, como cambia de una sustancia a otra, es característica de cada sustancia. En nuestro ejemplo podemos distinguir la plata del platino midiendo sus densidades. La densidad de la plata es $10,5 \text{ g/cm}^3$ y la del platino $21,4 \text{ g/cm}^3$.

Propiedades como la densidad, cuyos valores no cambian con la masa del sistema considerado, se denominan **propiedades intensivas**.

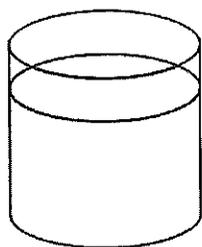
*La unidad fundamental de la masa en el sistema internacional (S.I.) es el kilogramo (kg) y su relación con el gramo (g), es:
 $1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 1 \cdot 10^3 \text{ g}$*

*La unidad fundamental del volumen del S.I. es el metro cúbico (m^3):
 $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3 = 1 \cdot 10^3 \text{ dm}^3$
 $1 \text{ m}^3 = 1000000 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^3$*

PROPIEDADES EXTENSIVAS

Actualmente, la IUPAC recomienda simbolizar la densidad con la letra griega rho (ρ), aunque es común designarla con la letra griega delta (δ).

2.- Según las propiedades de la materia



Sistema homogéneo, formado por el agua contenida en un recipiente.

• Sistemas homogéneos:

Podemos decir, casi intuitivamente, que un sistema homogéneo es uniforme.

Supongamos que tenemos un recipiente con agua y extraemos una muestra del líquido con el objeto de determinar su punto de ebullición a presión normal. Al efectuar la determinación observamos que el valor obtenido es 100 °C. Si hacemos lo mismo con otra muestra extraída del mismo recipiente, también obtendremos el mismo resultado. Se hace evidente que cualquiera sea la muestra de agua que tomemos, el punto de ebullición es el mismo. Más aún: cualquier otra propiedad intensiva que determinemos, como por ejemplo la densidad, es la misma en todo el sistema. Decimos entonces que la muestra de agua es homogénea.

Los sistemas homogéneos son aquellos en los que sus propiedades intensivas no cambian a lo largo de todo el sistema, es decir, cualquier porción del sistema tiene los mismos valores de sus propiedades intensivas que el resto.

Así por ejemplo, un trozo de oro puro, una muestra de agua salada, o el gas contenido en una garrafa, son ejemplos de sistemas homogéneos.

• Sistemas heterogéneos:

Si al recipiente con agua del ejemplo anterior, le agregamos unas gotas de aceite, veremos que éste flota en el agua. Esto se debe a que el aceite no se disuelve en el agua y su densidad es menor. El sistema dejó de ser un sistema homogéneo, porque el aceite no tiene las mismas propiedades intensivas que el agua.

Los sistemas heterogéneos son aquellos cuyos valores de las propiedades intensivas varían según la porción del sistema considerado.

Una bebida enfriada con cubitos de hielo es otro ejemplo de un sistema heterogéneo, porque las propiedades intensivas del hielo son distintas que las de la bebida.

Estos ejemplos nos muestran que los sistemas heterogéneos no son uniformes, sino que presentan partes, como agua/aceite o bebida/hielo, separadas por superficies de discontinuidad bien definidas. Cada una de esas partes que tiene iguales valores de las propiedades intensivas, constituye una *fase* del sistema.

FASE

Es cada porción de un sistema material con iguales valores de sus propiedades intensivas

Podemos afirmar que todo sistema homogéneo está constituido por una sola fase (**monofásico**), mientras que un sistema heterogéneo tiene dos o más fases (**polifásico**).

En la Figura 1.5 a) se representa un vaso con agua y un clavo de hierro, que constituyen

un sistema heterogéneo formado por dos fases: una líquida (agua) y una sólida (clavo), que corresponden a dos componentes (agua y hierro). En b) hay un vaso con agua y un cubito de hielo, también tiene dos fases, pero en este caso un solo componente: el agua. Finalmente en el sistema c) tenemos un vaso con agua, dos cubitos de hielo, clavos de hierro y limaduras de hierro, que tiene tres fases (dos sólidas y una líquida) y dos componentes (hierro y agua).

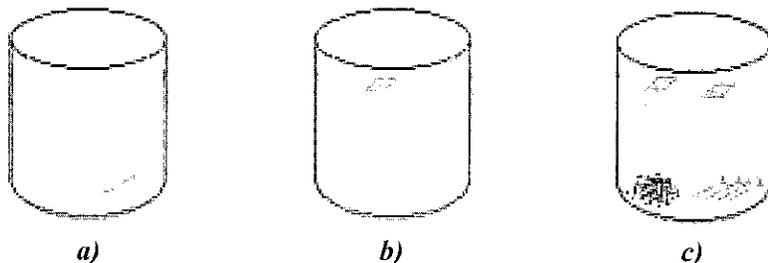


Figura 1.5: Ejemplos de sistemas heterogéneos.

Hemos visto hasta aquí algunos ejemplos de sistemas homogéneos y de heterogéneos, clasificados así por la observación de los mismos a simple vista. Ahora bien, que un sistema sea homogéneo o heterogéneo depende del instrumento que se utilice para observarlo. Algunos sistemas que parecen homogéneos a simple vista, pueden ser heterogéneos al observarlos en el microscopio. Por ejemplo, a simple vista, tanto la leche como la tinta china o la sangre aparecen como sistemas homogéneos, pero vistos al microscopio podemos observar pequeñas partículas dispersas en un medio líquido. Desde este punto de vista se trata de sistemas heterogéneos.

Por consiguiente, para reconocer si un sistema es homogéneo o heterogéneo debemos establecer algún criterio.

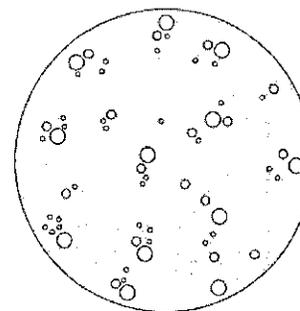
Adoptaremos como criterio para decidir si un sistema es homogéneo, que las partículas que lo componen no sean visibles cuando se lo observa con el microscopio.

6. LAS SOLUCIONES

Consideremos una muestra de agua azucarada. ¿Es un sistema homogéneo o heterogéneo? Observando la muestra a simple vista parece un sistema homogéneo. En este caso el sistema está formado por dos componentes: azúcar y agua. Si colocamos un poco de azúcar en un recipiente con suficiente cantidad de agua y agitamos, podemos observar que el azúcar se disuelve totalmente. Si ahora observamos una gota de agua azucarada al microscopio, no distinguiremos el azúcar del agua. Hemos confirmado según nuestro criterio que el agua azucarada es un sistema homogéneo.

Por otra parte, podemos determinar si los valores de las propiedades intensivas cambian en el sistema. Si efectuamos, por ejemplo, mediciones de la densidad en distintas porciones del sistema, encontraremos que los valores son los mismos. En consecuencia el sistema en cuestión es efectivamente homogéneo. Decimos entonces que el azúcar se ha disuelto en el agua formando

EJEMPLOS



leche vista al microscopio



cap.8

SOLUCIÓN

una **solución**. Además, podemos modificar la composición del sistema, agregándole un poco más de azúcar hasta llegar a un punto en que ésta ya no se disuelve. Si en este punto seguimos agregando azúcar, obtendremos un sistema heterogéneo formado por dos fases: azúcar sin disolver y solución. A partir de este ejemplo estamos en condiciones de introducir el concepto de solución:

Una solución es un sistema homogéneo formado por dos o más componentes

Esto significa que un sistema homogéneo puede estar formado por más de un componente.

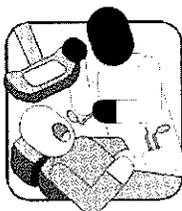
Aleaciones

En el ejemplo anterior hemos analizado una solución cuyo estado de agregación es líquido, pero... ¿qué ocurre si fundimos dos o más metales mezclados y luego enfriamos el sistema a temperatura ambiente? Obtenemos un material metálico homogéneo que al estar formado por dos o más componentes es una solución. En este caso una solución sólida.

Muchos de los objetos metálicos que conocemos no están constituidos por un solo metal, sino que son mezclas de varios metales y a veces no metales, los cuales al fundirse se disuelven unos en otros. Las soluciones sólidas así obtenidas se denominan **aleaciones** y sus propiedades son distintas de las de sus componentes. En general, las aleaciones sintéticas tienen propiedades que mejoran las características de los metales puros, siendo más resistentes y duras que éstos. Algunas aleaciones son muy conocidas y apreciadas por sus aplicaciones extensas y variadas. Así por ejemplo, el **bronce** es una aleación de cobre con estaño y el **latón** de cobre con cinc. El “**estaño**” que se usa para soldaduras contiene 50% de estaño y 50 % de plomo. El oro usado para joyería es una aleación con plata y cobre. El oro blanco, tal como se lo conoce en joyería, es una aleación que contiene 75% de oro, 16% de paladio y 9% de plata.

Los aceros son aleaciones de hierro con proporciones variables de otros metales como manganeso, níquel, y cromo, y un no metal como el carbono. Los aceros así obtenidos presentan una resistencia notablemente superior a la del hierro metálico. El carbono confiere al acero dureza, flexibilidad y resistencia a la corrosión. Los aceros tienen propiedades que los hacen objeto de extensas aplicaciones industriales, como en la fabricación de autopartes, vajillas, tanques, reactores industriales, y planchas para blindajes. Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro y carbono con cromo y níquel.

Otro ejemplo de soluciones son **las amalgamas**. El mercurio, que es un líquido, presenta la notable propiedad de disolver numerosos metales como el oro, el cobre, el cinc y la plata, entre otros. Los productos obtenidos son aleaciones que pueden ser sólidas o líquidas y reciben el nombre de **amalgamas**. En odontología era muy utilizada la amalgama de mercurio con plata y cinc para obturar caries, aunque actualmente está siendo reemplazada por otros materiales.



7. SEPARACIÓN DE SISTEMAS MATERIALES

Frecuentemente resulta necesario separar las fases de un sistema heterogéneo o los componentes de un sistema homogéneo. Para lograrlo se utilizan métodos físicos de índole mecánica sencilla. Estos procedimientos tienen diversas aplicaciones, tanto en la vida cotidiana como en la medicina y la industria.

A continuación haremos una breve descripción de los métodos más utilizados para separar las fases de un sistema heterogéneo o los componentes de un sistema homogéneo.

1.- Sistemas heterogéneos

Separar un sistema heterogéneo significa dividirlo en sus fases constitutivas. Para lograrlo, se aplican métodos físicos que aprovechan las diferentes propiedades de los componentes del sistema.

Entre ellos, podemos citar la **sedimentación y decantación**, que permiten separar las fases de un sistema cuyos componentes presentan gran diferencia de densidad. Consideremos por ejemplo, un vaso que contiene un sistema formado por una suspensión de arena en agua. Si el sistema se deja en reposo, por acción de la gravedad la arena se va depositando en el fondo, es decir, **sedimenta**. El agua sobrenadante puede separarse trasvasándola a otro recipiente mediante la ayuda de una varilla de vidrio. Este proceso se denomina **decantación**.

Si la diferencia de densidad no es grande, se puede acelerar la sedimentación mediante la **centrifugación** que realiza una máquina centrífuga.

Si el sistema está formado por dos fases líquidas de diferente densidad, como el agua y el aceite, es posible separarlas mediante una **ampolla de decantación**. El aceite es insoluble en el agua, la que al ser más densa queda en el fondo de la ampolla. Luego, abriendo la llave de la ampolla, se separa toda el agua que es recogida en un vaso de precipitados, quedando el aceite en la ampolla.

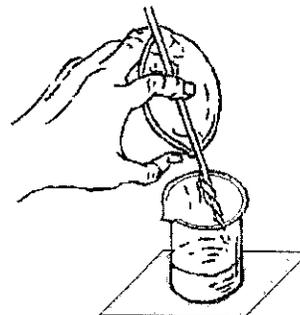
Un método que aprovecha la diferencia en el tamaño de las partículas de un sistema formado por componentes sólidos es la **tamización**. Para lograr la separación se utiliza una malla (tamiz), que retiene las partículas más gruesas, dejando pasar las de menor tamaño. Este procedimiento se aplica, por ejemplo, para separar la harina del afrecho, o la arena de impurezas.

La **filtración** es un método que permite la separación de un sistema en el que hay un sólido disperso en un líquido, mediante un filtro. La fase sólida es retenida por el filtro mientras la líquida pasa a través de él, como sucede cuando preparamos un café de filtro o un té de hierbas.

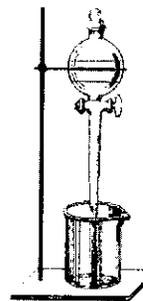
La **disolución** es un método que se utiliza para separar dos fases sólidas, que tienen partículas de similar tamaño, cuando una de las fases se disuelve en un solvente dado y la otra no. Por ejemplo, si por error colocamos sal en un frasco que contiene pimienta molida, podemos separarlos agregando agua, que sólo disuelve a la sal. Luego, podemos completar la separación filtrando el sistema.

A menudo se requiere una combinación de varios métodos para lograr una separación completa.

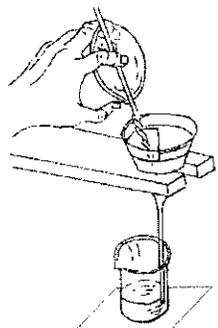
MÉTODOS DE SEPARACIÓN



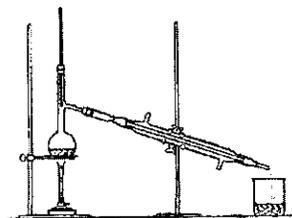
decantación



decantación con ampolla



filtración



destilación simple

2.- Sistemas homogéneos

Fraccionar un sistema homogéneo significa obtener sus componentes constitutivos. Para ello se utilizan métodos físicos de fraccionamiento, como la destilación o la cristalización.

• Destilación

Es un proceso que permite lograr la separación de los componentes de una solución líquida. Consiste en el calentamiento del sistema y la posterior condensación de los vapores producidos, al hacerlos pasar a través de un tubo refrigerante.

El equipo de destilación consiste en un balón donde se coloca la solución a fraccionar, provisto de un termómetro en su cuello para registrar la temperatura de los vapores producidos. El balón posee una salida lateral que se conecta a un tubo refrigerante, por cuyo interior pasan los vapores; el refrigerante tiene una camisa exterior por la que circula una corriente de agua. Al pasar por el tubo los vapores se enfrían, condensándose.

Las destilaciones más frecuentemente utilizadas son la destilación simple y la fraccionada.

• Cristalización

Este método se utiliza para separar un sólido de la solución en la que se halla disuelto, mediante el enfriamiento del sistema. Es muy utilizado para purificar sustancias sólidas que contienen impurezas. Por ejemplo, si se desea purificar una muestra de azúcar impura, se prepara una solución concentrada de la misma a la temperatura más elevada posible, se filtra en caliente con lo cual se separan las impurezas insolubles. Luego se deja enfriar la solución a temperatura ambiente o más baja. Se observa la formación de cristales de azúcar y quedan disueltas las impurezas solubles. El azúcar purificada puede obtenerse filtrando el sistema.

8. LAS SUSTANCIAS

Como hemos visto, los sistemas homogéneos pueden estar constituidos por un solo componente, como por ejemplo una muestra de agua, o por más de uno como en una solución (agua azucarada).

Los métodos utilizados para fraccionar los sistemas homogéneos son **métodos físicos**. Ahora bien, si un sistema homogéneo resiste toda tentativa de fraccionamiento por métodos físicos, significa que está formado por un solo componente y decimos que se trata de una **sustancia**.

La composición de una solución puede variarse dentro de ciertos límites; la composición de las sustancias, en cambio, es siempre la misma y no puede modificarse a menos que se altere la sustancia. Por ejemplo, cualquier muestra de agua pura (H_2O) siempre contiene 88,88% de oxígeno y 11,12% de hidrógeno.

SUSTANCIA

Una sustancia es un sistema homogéneo formado por un solo componente, cuya composición es invariable

Si tenemos en cuenta que la composición de una sustancia es constante, sus propiedades intensivas también lo son.

CAMBIOS QUÍMICOS

Como hemos visto, no es posible descomponer una sustancia empleando métodos físicos. No obstante, la experiencia nos muestra que existen ciertos métodos mediante los cuales es posible descomponer una sustancia. Son los **procesos químicos**. Veamos algunos hechos experimentales:

- *Al calentar enérgicamente clorato de potasio que es un sólido blanco, se descompone dando origen a dos sustancias: cloruro de potasio (sólido blanco) y oxígeno gaseoso.*
- *Calentando suficientemente óxido de mercurio (sólido rojo) se transforma en mercurio (líquido gris) y oxígeno gaseoso.*
- *Si hacemos circular corriente eléctrica por agua (a la que se le agregan unas gotas de ácido para permitir la conducción), se produce su descomposición en dos sustancias gaseosas: hidrógeno y oxígeno.*

En los dos primeros casos se ha producido una **descomposición térmica**, mientras que en el último una **electrólisis**. Concluimos que, mediante procedimientos de este tipo, es posible descomponer algunas sustancias, obteniendo a partir de ellas otras distintas.

El proceso por el cual una sustancia puede ser descompuesta en otras, es un ejemplo de una **transformación química**.

Sustancias simples y compuestas

Las sustancias que pueden ser descompuestas en otras más sencillas mediante transformaciones químicas, se denominan sustancias compuestas. Así, según vimos, el clorato de potasio, el óxido de mercurio y el agua son sustancias compuestas.

Si ahora intentamos descomponer mediante métodos químicos el oxígeno, el mercurio o el hidrógeno, no lo lograremos. Si la sustancia no puede ser descompuesta ni aún mediante transformaciones químicas, recibe el nombre de **sustancia simple**. El hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno, son ejemplos de sustancias simples. Esto significa que las sustancias químicas, según puedan o no descomponerse, pueden clasificarse en dos clases: las sustancias compuestas y las simples.

Tanto las sustancias simples como las compuestas tienen algo en común: están constituidas por **elementos químicos**. Podemos decir que los elementos químicos son los constituyentes de todas las sustancias, simples y compuestas. Las sustancias simples están formadas por un solo elemento, mientras que las compuestas están constituidas por dos o más elementos.

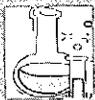
Los elementos más abundantes en la Tierra son el oxígeno, el silicio, el aluminio y el hierro.

En la Figura 1.6 presentamos a manera de resumen, una clasificación de los sistemas materiales y de las sustancias.



Cap. 10

Sustancias	
Compuestas	Simple
agua	oxígeno
clorato de potasio	hidrógeno
sacarosa	mercurio
acelona	oro
ctanol	nitrógeno
amoníaco	azufre



En una heladera se puede encontrar un yogur, limones y pomelos y en una alacena una botella de vinagre. Todos estos productos contienen algunas sustancias en común: **los ácidos**. Esta palabra deriva de acidus del latín, que significa agrio. Justamente estas sustancias son las responsables del sabor agrio que percibimos en dichos productos. Así por ejemplo en el yogur se halla el ácido láctico, en el vinagre el ácido acético y el ácido cítrico está presente en los limones y pomelos. Este último es utilizado para darle sabor a muchos dulces y productos de repostería.

También podemos encontrar una serie de productos de limpieza, que contienen sustancias como el amoníaco o el hidróxido de sodio que basan su acción en su poder desengrasante, ya que son capaces de disolver sustancias grasosas permitiendo su remoción. El amoníaco se usa para la limpieza de vidrios y el hidróxido de sodio, conocido en la industria como soda cáustica, se utiliza para destapar cañerías. La leche de magnesia, que es una suspensión de hidróxido de magnesio en agua, está presente en los laxantes suaves. Este conjunto de sustancias corresponden a una segunda

clase de compuestos que en química se conocen como **bases o álcalis**. Tienen sabor amargo, tacto jabonoso y si son muy concentradas producen graves quemaduras en la piel.

Cuando los ácidos se combinan con las bases, sus propiedades se neutralizan mutuamente, originando una nueva serie de productos químicos conocidos como **sales**. La sal más común es el cloruro de sodio conocida como sal de mesa, usada para sazonar los alimentos. El polvo de hornear contiene una mezcla de dos sales: el hidrógenocarbonato de sodio (conocido como bicarbonato de sodio) y el hidrógenotratrato de potasio.

La cáscara del huevo contiene otra sal: el carbonato de calcio. Esta sustancia se halla, además, en materiales de construcción, en el mármol, la tiza, las perlas y constituye una buena parte de las rocas. Otra sal que se encuentra frecuentemente en el ámbito hogareño es el carbonato de sodio (soda Solvay), presente en la mayoría de los llamados jabones en polvo.

9. COMPOSICIÓN DE LOS SISTEMAS MATERIALES

COMPOSICIÓN CENTESIMAL

Para establecer la composición de un sistema material, es necesario determinar la masa de cada uno de sus componentes. Habitualmente se expresa la relación que existe entre la masa de cada componente y la masa total del sistema.

Por ejemplo, las personas que sufren de hipertensión arterial deben disminuir el consumo de la sal de mesa, que está constituida mayoritariamente por cloruro de sodio (NaCl). En su reemplazo deben utilizar sal con bajo contenido en sodio (sal dietética), que está compuesta por una mezcla de cloruro de sodio, cloruro de potasio (KCl) y carbonato de magnesio (MgCO_3). Se sabe que 20 g de esta sal dietética, contienen 6,60 g de cloruro de sodio, 13,20 g de cloruro de potasio y 0,20 g de carbonato de magnesio.

Si queremos expresar la composición de esta sal en forma de porcentaje de cada componente, debemos expresar la masa de cada uno de ellos presente en 100 g de sal.

Para ello, establecemos las siguientes relaciones:

a) Para el NaCl:

si en 20 g de sal hay -----6,60 g de NaCl

$$\text{en 100 g de sal habrá ----- } x = \frac{100 \times 6,60}{20} \text{ g} = 33 \text{ g de NaCl}$$

b) Para el KCl:

20 g de sal -----13,20 g de KCl

$$100 \text{ g de sal ----- } x = \frac{100 \times 13,20}{20} \text{ g} = 66 \text{ g de KCl}$$

c) Para el MgCO₃:

20 g de sal -----0,20 g de MgCO₃

$$100 \text{ g de sal ----- } x = \frac{100 \times 0,20}{20} \text{ g} = 1,00 \text{ g de MgCO}_3$$

En consecuencia, la composición de la sal dietética es: 33% de NaCl, 66% de KCl y 1,0% de MgCO₃.

Esta manera de expresar los resultados obtenidos, mediante el porcentaje de cada componente, es muy utilizada y se conoce como la **composición centesimal** del sistema.

La composición centesimal de una **solución** viene dada por las relaciones porcentuales entre la masa de cada uno de los componentes y la masa total de la solución. Esta composición se conoce como porcentaje en masa y se simboliza % *m/m*. Por ejemplo, una solución de azúcar en agua al 10% *m/m*, significa que hay 10 g de azúcar disueltos en 100 g de solución.

Así, si tenemos 50 g de azúcar disueltos en 200 g de solución, el porcentaje en masa puede calcularse de la siguiente manera:

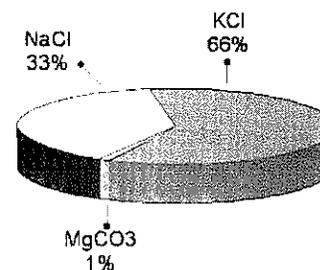
200 g de solución-----50 g de azúcar

100 g de solución ----- x = 25 g de azúcar

Por lo tanto, decimos que la composición centesimal de esta solución es 25% *m/m*.

Para soluciones formadas por dos componentes líquidos, se utiliza el porcentaje en volumen (% *V/V*), que indica la relación porcentual entre el volumen de cada componente y el volumen total de la solución.

Esta forma de expresar la composición de una solución es muy utilizada para indicar la **graduación alcohólica** de varias bebidas, como el vino, la cerveza y el whisky. Por ejemplo, los



Composición de la sal dietética

Expresar la composición centesimal de un sistema es indicar el porcentaje de cada uno de sus componentes



Cap. 8

Cuando se usa la expresión %V/V normalmente se supone que el volumen total de la solución es la suma de los volúmenes de cada componente. Se dice que los volúmenes son **aditivos**.

vinos tienen una graduación alcohólica promedio de 13% en volumen. Esto significa que 100 cm³ de vino contienen 13 cm³ de alcohol y se indica 13°. Si queremos saber el volumen de alcohol contenido en una botella de 750 cm³ de vino, planteamos:

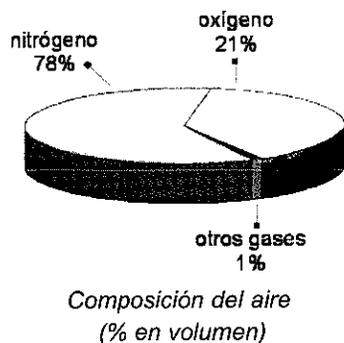
$$100 \text{ cm}^3 \text{ de vino} \text{ ----- } 13 \text{ cm}^3 \text{ de alcohol}$$

$$750 \text{ cm}^3 \text{ de vino} \text{ ----- } x = \frac{750 \times 13}{100} \text{ cm}^3 = 97,5 \text{ cm}^3 \text{ alcohol}$$

El porcentaje en volumen es también utilizado para expresar la composición de una solución gaseosa, como por ejemplo el aire. La corteza terrestre está rodeada por una extensa capa gaseosa (atmósfera), cuya composición varía según la altura respecto del nivel del mar. La atmósfera suele dividirse en diferentes capas, de composición y temperaturas variables: la troposfera (de unos 15 km de altura), la estratosfera (80 km) y la ionosfera.

La troposfera está constituida esencialmente por una solución gaseosa denominada **aire**, cuya composición es prácticamente constante. El aire puro (filtrado y seco), está compuesto por una mezcla de gases que se encuentran en las proporciones que se detallan en la tabla siguiente:

Componente del aire	% en volumen	% en masa
nitrógeno (N ₂)	78,04	75,49
oxígeno (O ₂)	20,95	23,11
argón (Ar)	0,94	1,28
dióxido de carbono (CO ₂)	0,034	0,045
neón (Ne)	0,0018	0,0012
helio (He)	0,0005	0,0007
otros (Kr, Xe, H ₂)	0,0337	0,0731



Como podemos advertir, el aire puro es una solución gaseosa, cuyos principales componentes son nitrógeno y oxígeno.

También en las **sustancias compuestas** se utiliza la composición centesimal para indicar la relación porcentual de los elementos que la componen. Así, por ejemplo, en 9 g de agua hay 1 g de hidrógeno y 8 g de oxígeno y su composición centesimal es:

$$\% \text{ H} = 1/9 \times 100 = 11,11\%$$

$$\% \text{ O} = 8/9 \times 100 = 88,89\%$$

10. LA CONSERVACIÓN DE LA MATERIA

Si quemamos un trozo de madera en un recipiente cerrado en presencia de una cantidad limitada de aire, las cenizas, los gases formados y el aire restante quedarían dentro del sistema. Comparando el peso del sistema total luego de la combustión, con el del sistema original, puede comprobarse que son iguales.

Estos hechos fueron observados por el eminente químico francés Antoine Laurent Lavoisier, quien realizó numerosas experiencias utilizando sistemas cerrados, los que pesaba antes y después de cada proceso. Luego de esas experiencias, donde hizo constante uso de la balanza, el francés concluyó que el proceso de combustión consistía en una reacción de los materiales con el oxígeno del aire.

“Nada se crea, nada se destruye, todo se transforma”, decía Lavoisier. En otras palabras, afirmaba que la masa de un sistema cerrado no se crea ni se pierde durante una reacción química, sino que cambia de unas sustancias a otras.

Cuando quemamos un trozo de papel o de carbón, tanto el papel como el carbón se reducen a cenizas. El combustible de un automóvil se va agotando mientras está encendido. El alimento que ingerimos se consume. ¿Entonces, “desaparece” la materia? Todo se transforma, ahí estaba la clave. Agotar un material no significa destruirlo sino transformarlo en otro. Tanto el papel, como el carbón o la nafta, al quemarse se combinan con el oxígeno del aire convirtiéndose en dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua. El alimento se va transformando en tejido vivo y en compuestos esenciales para el organismo. En otras palabras la materia se conserva, aunque se produzcan transformaciones químicas. Esto fue comprobado experimentalmente por Lavoisier, pesando los materiales antes y después de producirse una transformación química, en recipientes cerrados para evitar pérdida de gases.

Para comprobar experimentalmente estos hechos resulta muy cómodo trabajar con un tubo en forma de “Y” invertida conocido como tubo de Landolt, que se muestra en la Figura 1.8.

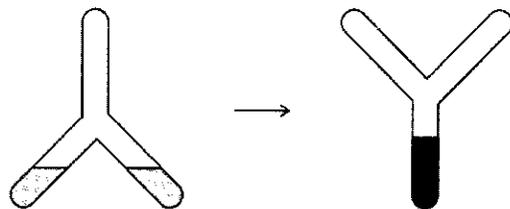


Figura 1.8: Tubo de Landolt

Se coloca en las ramas de la Y del tubo las sustancias que se quiere hacer reaccionar y luego se da vuelta el tubo para que se produzca la transformación en la rama inferior. Pesando el sistema antes y después del proceso, se puede observar que no se registra variación de masa, salvo el error experimental, antes y después de ocurrida la transformación.

La generalización de lo expuesto a todas las reacciones químicas, nos conduce a la **Ley de conservación de la masa** que podemos enunciar así:

DE LAVOISIER A EINSTEIN



Antoine Lavoisier

Nació en París en agosto de 1743 y se lo conoce como el padre de la Química moderna; sus investigaciones, entre otras, condujeron a la ley de conservación de la materia.

En 1789, año en que triunfó la Revolución Francesa, publicó su Tratado Elemental de Química, libro que fue traducido a varios idiomas y es considerado el primer texto moderno de química.

LEY DE CONSERVACIÓN DE LA MASA

La masa de un sistema cerrado permanece constante, aun cuando ocurran en él transformaciones químicas

Equivalencia entre masa y energía

Se ha comprobado que ciertos fenómenos liberan grandes cantidades de energía a expensas de importantes pérdidas de materia. Por ejemplo, la energía térmica que irradia el sol va acompañada de una pérdida de masa del mismo. Algo similar ocurre también con la enorme cantidad de energía puesta en juego en las transformaciones nucleares. De inmediato cabe preguntarnos: ¿Es posible transformar materia en energía y viceversa? ¿Qué ocurre entonces con la **ley de conservación de la masa**?

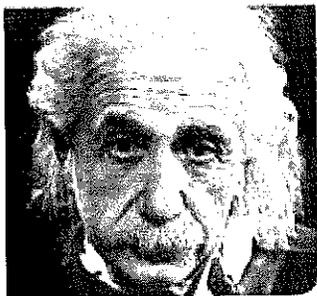
Albert Einstein postuló la relación entre la masa de un cuerpo en reposo y la energía. Su famosa ecuación de equivalencia entre ambas magnitudes nos permite relacionarlas en transformaciones que absorban o liberen energía, mediante la fórmula:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$$

Donde Δm es la variación de masa del sistema, ΔE es el cambio de energía producida durante la transformación y c la velocidad de la luz, cuyo valor en el vacío es $2,998 \times 10^8$ m/s. Debido al enorme valor de c^2 , que figura en el denominador, en los procesos químicos ordinarios el cambio de masa que se produce es tan pequeño que no puede ser detectado por balanza alguna.

Por ejemplo, en una reacción química como la combustión de un kg de carbón, se produce una liberación de energía del orden de $4,2 \times 10^7$ julios. Aplicando la ecuación de Einstein, la pérdida de masa que acompaña esta transformación es aproximadamente 5×10^{-7} g. Las balanzas analíticas precisas miden masas de hasta 10^{-5} g. La Ley de conservación de la masa tiene validez para las reacciones químicas corrientes, ya que la pérdida de masa producida es despreciable.

Sólo es posible detectar la variación de masa cuando la energía puesta en juego es muy grande, como en las explosiones nucleares y en el fenómeno por el cual el sol o las estrellas liberan enormes cantidades de energía. Por ejemplo, la liberación de energía que se produce en un reactor nuclear cuando reacciona (se fisiona) 1 kg de uranio, es del orden de $8,5 \times 10^{13}$ J; según la ecuación de Einstein, se produce una variación de masa de alrededor de 1 g. Como podemos apreciar, esta cantidad, que puede detectarse mediante una balanza, es 10 millones de veces mayor que en la reacción de 1 kg de carbón.



Albert Einstein

Nació el 14 de mayo de 1879 en un pueblo del sur de Alemania.

Distaba mucho de ser un niño prodigio, aunque gustaba leer libros de Ciencia y Matemática. Cuando tenía 26 años publicó tres artículos dignos de un genio. El primero se refería al efecto Browniano; el segundo al efecto fotoeléctrico por el cual obtuvo el Premio Nobel de Física y el último trataba de la Teoría de la Relatividad que abrió nuevos horizontes en el desarrollo de la Física.

El 26 de marzo de 1925 el Colegio Nacional de Buenos Aires tuvo el alto honor de recibir su visita.

Falleció el 18 de abril de 1955.



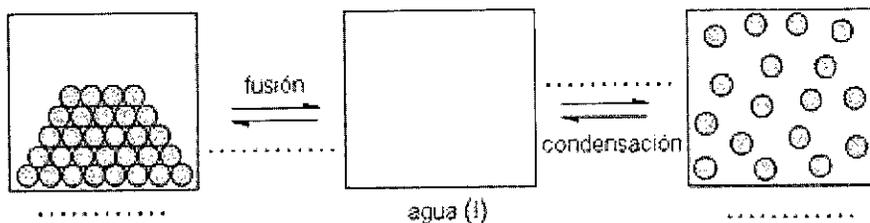
El oro se conoce y aprecia desde tiempos remotos, no solamente por su belleza y resistencia a la corrosión, sino también por ser más fácil de trabajar que otros metales. El oro es denso, no se oxida fácilmente y es capaz de resistir la acción de la mayoría de los ácidos. Esta característica casi exclusiva del oro ha hecho que la gente lo considere como un "metal noble". El platino reacciona aún menos que el oro, es también raro, es más denso y funde a mayor temperatura que el oro. Es también un metal noble. El más noble de todos. *"Pero ni el platino ni ningún otro metal nunca descubierto, poseen ese cálido amarillo del oro y ninguno alcanza ni de cerca su belleza"*. (I. Asimov. El sol brilla luminoso). Debido a su relativa rareza, el oro comenzó a usarse como moneda de cambio y como referencia en las

transacciones monetarias internacionales (Patrón oro). La unidad para medir el peso del oro es la onza troy, que equivale a 31,1 g.

El oro puro es demasiado blando para ser utilizado en joyería, por ello se lo usa en aleaciones con cobre y plata. La cantidad de oro presente se expresa en unidades denominadas **quilates**, que indican las partes de oro que hay en 24 partes de aleación. Así el oro puro es de 24 quilates, mientras que el oro de 18 quilates, más comúnmente utilizado en joyería, es una aleación compuesta por 75% de oro ($18/24 \times 100$) y 25% de cobre. El oro utilizado para la acuñación de monedas se compone de 90 partes de oro y 10 de plata y es de aproximadamente 22 quilates.

EJERCICIOS

- 1_ Los siguientes diagramas representan, a nivel submicroscópico, partículas de agua al estado sólido, líquido y gaseoso. Completar el esquema central y colocar los nombres faltantes en las líneas punteadas.



- 2_ El tolueno es un compuesto orgánico utilizado como disolvente de lacas y resinas. Se tiene una muestra de tolueno líquido a -40°C , a presión atmosférica. Se la calienta hasta 100°C y sigue siendo líquida. Indicar si las siguientes afirmaciones son o no correctas.
- el punto de fusión normal del tolueno es menor que cero.
 - el punto de ebullición normal del tolueno es mayor que 100°C .
 - a temperatura ambiente es un gas.
 - a 0°C es un líquido.
 - a -5°C es un sólido
 - su punto de ebullición normal es mayor que el del agua.
- 3_ Teniendo en cuenta las densidades del hierro y del plomo, determinar:
- el volumen que ocupan 100 g de hierro y 0,12 kg de plomo.
 - las masas de un trozo de hierro de 15 cm^3 de volumen y de un trozo de plomo de 10 cm^3 .
- Datos: $\rho(\text{hierro}) = 7,87\text{ g/cm}^3$
 $\rho(\text{plomo}) = 11,32\text{ g/cm}^3$
- 4_ Un constructor desea comprar 100 varillas cilíndricas de hierro de 12,0 m de largo y 10 mm de diámetro. El hierro se vende a \$ 1,20 el kg
 ¿Cuánto debe abonar? Dato: $\rho(\text{hierro}) = 7,87\text{ g/cm}^3$
- 5_ Dadas las siguientes propiedades, indicar cuáles son intensivas (I) y cuáles son extensivas (E):
- masa
 - densidad
 - volumen
 - dureza
 - punto de ebullición
 - peso
 - punto de fusión
 - conductividad eléctrica
- 6_ Indicar si las afirmaciones siguientes son correctas o no:
- los cuerpos sólidos poseen volumen propio, aunque no forma propia.
 - la evaporación de alcohol (etanol) se produce a cualquier temperatura.

- c) durante la transformación de un trozo de hielo en agua líquida, la temperatura no varía.
- d) en determinadas condiciones el agua puede hervir a temperatura ambiente.
- e) cuando un líquido hierve la temperatura permanece constante.

7_ Dar un ejemplo de cada uno de los sistemas materiales siguientes:

- a) un sistema heterogéneo formado por:
 - i) dos componentes líquidos y uno sólido.
 - ii) un componente líquido y uno gaseoso.
- b) un sistema homogéneo formado por:
 - i) dos componentes líquidos y uno sólido.
 - ii) dos o más componentes gaseosos.

8_ Dadas las siguientes proposiciones, señalar la correcta. Un sistema formado por granizo, agua de lluvia y aire, consta de:

- a) tres sustancias compuestas.
- b) dos sustancias.
- c) cinco fases.
- d) tres fases.
- e) ninguna de las opciones anteriores.

9_ Dadas las siguientes afirmaciones indicar si son correctas o incorrectas.

- a) un sistema formado por dos componentes líquidos puede ser heterogéneo.
- b) el vapor de agua es una solución formada por hidrógeno y oxígeno gaseosos.
- c) un sistema formado por un único componente siempre es homogéneo.
- d) la electrólisis es un proceso por el cual se produce la descomposición de una sustancia mediante el pasaje de la corriente eléctrica.

10_ Calentando enérgicamente un sólido cristalino de color rojo, se obtienen dos sustancias simples: un gas incoloro y un líquido de color gris con brillo metálico. Mediante esta experiencia podemos afirmar:

- a) el sólido rojo es un sistema heterogéneo.
- b) el proceso realizado es un método físico de fraccionamiento.
- c) el sólido rojo está constituido por dos sustancias simples.
- d) el líquido gris no puede descomponerse en otras sustancias.
- e) ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

11_ Indicar los métodos físicos y/o mecánicos necesarios para separar cada uno de los componentes de los siguientes sistemas en las sustancias que lo constituyen.

- a) agua azucarada con exceso de azúcar sin disolver.
- b) condimento para ensalada formado por aceite, vinagre y sal.
- c) sal y pimienta molida.

12_ Calcular la composición centesimal de los sistemas siguientes:

- a) una mezcla de albañilería que contiene 50 kg de arena, 20 kg de cal y 10 kg de cemento.
- b) 98 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que contiene 2 g de hidrógeno, 64 g de oxígeno y el resto azufre.
- c) una torta cuyos ingredientes son: 250 g de harina, 4 huevos de 50 g cada uno, 80 g de manteca, y 150 g de azúcar.

- 13_ Calcular cuántos gramos de oro puro y cuántos de cobre se requieren para fabricar un anillo de 12 g de oro de 18 quilates. Buscar los datos necesarios en la página 41.
- 14_ Se prepara un chocolate con leche, disolviendo 20 g de chocolate en 200 cm³ de agua caliente ($\rho=1,00 \text{ g/cm}^3$) y se le agregan 15 g de leche en polvo y 10 g de azúcar. Calcular la composición centesimal del chocolate así preparado.
- 15_ Se prepara un jugo de manzana disolviendo 10 g de polvo de manzana y 50 g de azúcar en un cuarto de litro de agua ($\rho \text{ agua} = 1,00 \text{ g/cm}^3$). Calcular la composición centesimal del sistema final.
- 16_ Calcular la masa de sal y de agua que hay en 250 mL de una solución ($\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$) que contiene 10% de sal y 90% de agua.
- 17_ Se tiene un sistema material formado por 50% de arena, 5% de cal y el resto de agua. Calcular la composición centesimal del sistema luego de evaporar totalmente el agua.
- 18_ Dos amigos, Miguel y Alejandro, fueron a un bar. Miguel tomó una lata de cerveza de 200 cm³ cuya graduación alcohólica es 5% en volumen. Alejandro a su vez bebió un cóctel hecho con 180 cm³ de una gaseosa y 50 cm³ de ron que contiene 40% de alcohol en volumen. ¿Quién de los dos ingirió más alcohol?
- 19_ La composición de la aleación empleada en la fabricación de utensilios de cocina llamada *peltre* es: 85% de Sn, 7,3% de Cu, 6% de Bi y el resto de Sb. Sabiendo que la masa de una olla de peltre es 0,70 kg, calcular la masa que se necesita de cada metal para la construcción de la olla.
- 20_ La leche de vaca es un sistema constituido aproximadamente por 3,5 % de grasa, 5% de hidratos de carbono, 1% de sales minerales, 3% de proteínas y el resto de agua. Calcular:
 a) el volumen de leche ($\rho= 1,030 \text{ g/cm}^3$) necesario para obtener 1000 kg de leche en polvo, suponiendo que el agua se evapora totalmente.
 b) la composición porcentual de la leche en polvo así obtenida.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 2_ a) C b) C c) I d) C e) I f) C
- 3_ a) 12,7 cm³ y 10,6 cm³ b) 118 g y 113 g
- 4_ \$ 893
- 5_ a) E b) I c) E d) I e) I f) E g) I h) I
- 6_ a) I b) C c) C d) C e) C
- 8_ d)

- 9_ a) C b) I c) I d) C
- 10_ d)
- 12_ a) 62,5% arena; 25% cal y 12,5% cemento.
b) 2,04% H; 65,31% O y 32,65% S.
c) 36,8% harina; 29,4% huevos; 11,8% manteca y 22,0% azúcar.
- 13_ 9 g de oro y 3 g de cobre.
- 14_ agua: 81,63%; chocolate: 8,16%; leche: 6,12%; azúcar: 4,08%
- 15_ polvo: 3,22%; agua: 80,65%; azúcar: 16,13%
- 16_ 26 g de sal y 234 g de agua
- 17_ 90,9% de arena y 9,1% de cal
- 18_ Alejandro
- 19_ 595 g de Sn, 51,1 g de Cu, 42,0 g de Bi y 11,9 g de Sb.
- 20_ a) 7767 L
b) 28% grasa; 40% hidratos de carbono; 8% sales y 24% proteínas.

APÉNDICE DEL CAPÍTULO 1

La medición

TODO ES CUESTIÓN DE MEDIDA



probeta



bureta



matraz aforado

La química es una ciencia experimental, por lo cual para trabajar en ella es esencial efectuar mediciones. Para poder medir correctamente debemos tener en cuenta que las medidas se obtienen por comparación del objeto que se quiere medir con una unidad estándar. Las mediciones siempre contienen una unidad y algún error inherente. Esto significa que en cualquier medición, por precisa que sea, siempre hay un error experimental.

Para medir se emplean diferentes instrumentos, según la magnitud que se desee medir. Así por ejemplo, para medir longitudes se emplea la cinta métrica, la masa se mide con una balanza, la temperatura con un termómetro y los volúmenes con diversos aparatos volumétricos.

Los químicos usan en el laboratorio distintos aparatos de vidrio para medir volúmenes, que difieren según el tipo de medición deseada. Los aparatos volumétricos usados más frecuentemente en el laboratorio son:

- **Probetas:** son tubos cilíndricos graduados, entre 20 y 500 cm³, utilizados para medir volúmenes relativamente grandes, cuando no se requiere gran exactitud.

- **Buretas:** son tubos cilíndricos y largos, graduados al 0,1 cm³, provistos en su parte inferior de una llave (robinete) que permite dosificar la salida del líquido. Las buretas se usan para medir volúmenes pequeños cuando se requiere cierta precisión en la medida. Las más usadas tienen 10, 25 y 50 cm³ de capacidad.

- **Pipetas graduadas:** son tubos estrechos graduados con muchas divisiones. Se usan para medir volúmenes muy pequeños. Las más comunes tienen 1, 2, 5 y 10 cm³ de capacidad.

- **Matraces aforados:** son recipientes en forma de pera y fondo plano. Tienen un cuello largo y delgado con una línea que lo rodea (aforo), que indica el volumen de líquido que contiene. Son utilizados para preparar soluciones. Vienen en distintos tamaños, los más frecuentes son los de 50, 100, 250, y 500 cm³ de capacidad.

La unidad de medida

A los efectos de expresar las mediciones en forma universal debe definirse un sistema de medición. En general, las unidades usadas en la ciencia son unidades del sistema métrico decimal, es decir, que están relacionadas entre sí por potencias de 10.

En la actualidad los científicos de todo el mundo están de acuerdo con el sistema internacional de unidades (SI), propuesto por la Conferencia General de Pesas y Medidas (Francia, 1960). Consiste en un conjunto de unidades y notaciones básicas, de las cuales se pueden derivar las demás unidades necesarias para efectuar mediciones. Este sistema fue adoptado por la Argentina desde 1972 como Sistema Métrico Legal Argentino (**SIMELA**).

Hay siete unidades **SI** básicas, que se muestran en la siguiente tabla:

Magnitud	Unidad	Símbolo
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
corriente eléctrica	amperio	A
temperatura	kelvin	K
intensidad luminosa	candela	cd
cantidad de sustancia	mol	mol

Tabla 1.1 Las siete unidades básicas del **SI**.

Debido a que estas unidades básicas no siempre son las más apropiadas para realizar mediciones, se utilizan prefijos que permiten cambiar el tamaño de la unidad, en potencias de 10.

Prefijo	Símbolo	Notación exponencial	Valor
exa	E	10^{18}	1.000.000.000.000.000.000
peta	P	10^{15}	1.000.000.000.000.000
tera	T	10^{12}	1.000.000.000.000
giga	G	10^9	1.000.000.000
mcga	M	10^6	1.000.000
kilo	k	10^3	1.000
hccto	h	10^2	100
dcca	da	10^1	10
-----		10^0	1

Prefijo	Símbolo	Notación exponencial	Valor
deci	d	10^{-1}	0,1
centi	c	10^{-2}	0,01
mili	m	10^{-3}	0,001
micro	μ	10^{-6}	0,000 001
nano	n	10^{-9}	0,000 000 001
pico	p	10^{-12}	0,000 000 000 001
femto	f	10^{-15}	0,000 000 000 000 001
atto	a	10^{-18}	0,000 000 000 000 000 001

Tabla 1.2 Prefijos utilizados en las unidades **SI**.

A continuación presentamos algunas unidades **SI** derivadas, que pueden obtenerse de las unidades básicas.

Magnitud			Unidad		
Nombre	Símbolo	Dimensión	Nombre	Símbolo	SI
aceleración	a	velocidad / tiempo	-----	-----	$m s^{-2}$
actividad radiactiva	-----	tiempo ⁻¹	becquerel	Bq	s^{-1}
área	A	long. × long.	-----	-----	m^2
carga	q	corriente × tiempo	culombio	C	$A \times s$
densidad	ρ	masa / volumen	-----	-----	$kg m^{-3}$
potencial eléctrico	V	potencia / corriente	voltio	V	$W A^{-1}$
energía, trabajo, calor	E, W, Q	fuerza × distancia	julio	J	$N m$
fuerza	F	masa × aceleración	newton	N	$kg m s^{-2}$

Magnitud			Unidad		
Nombre	Símbolo	Dimensión	Nombre	Símbolo	SI
frecuencia	v	ciclos / tiempo	hertzio	Hz	s ⁻¹
potencia	-----	energía / tiempo	vatio	W	J s ⁻¹
presión	P	fuerza / área	pascal	Pa	N m ⁻²
resistencia	R	potencial / corriente	ohmio	Ω	V A ⁻¹
velocidad	v	long / tiempo	-----	-----	m s ⁻¹
volumen	V	long. × long. × long.	-----	-----	m ³

Tabla 1.3 Unidades SI derivadas

Existen además algunas unidades que no son del SI, pero son muy utilizadas en Química:

Unidad	Símbolo	Tipo de unidad	Conversión al SI
ångström	Å	longitud	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
atmósfera	atm	presión	1 atm = 1013 hPa
caloría	cal	calor	1 cal = 4,186 J
litro	L	volumen	1L = 1 dm ³
masa atómica	u	masa	1 u = 1,66054 × 10 ⁻²⁷ kg

Tabla 1.4 Unidades de uso frecuente en Química.

Constantes Universales

Finalmente en la tabla siguiente indicamos algunas constantes fundamentales, de validez universal, de uso frecuente:

Constante	Símbolo	Valor
carga del electrón	e	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
constante de Avogadro	N_A	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante de Coulomb	K_0	$8,987 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$
constante de Faraday	F	$9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
constante de masa atómica	m_u	$1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
constante de Planck	h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
constante de Rydberg	R_H	$1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
constante gravitatoria	G	$6,673 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$
constante de los gases	R	$8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
masa del electrón	m_e	$9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
masa del neutrón	m_n	$1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
masa del protón	m_p	$1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
velocidad de la luz en el vacío	C	$2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Tabla 1.5 Constantes universales.

LA IUPAC

La sigla significa International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) o en castellano, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. Bajo este nombre se constituyó en 1920 una comisión internacional, destinada a establecer reglas acerca de definiciones, nomenclaturas y unidades usadas en Química. Desde esa fecha, la IUPAC viene recomendando sistemáticamente diversas reglas destinadas a que el lenguaje de la Química sea universal.

2

ÁTOMOS Y MOLÉCULAS

1. INTRODUCCIÓN

¿De qué está hecho el Universo?

John Dalton y Amedeo Avogadro

2. LA COMPOSICIÓN DE LOS ÁTOMOS

Las partículas subatómicas

El núcleo atómico

El tamaño de los átomos

El número atómico y el número másico

3. LA TEORÍA ATÓMICO-MOLECULAR

4. FÓRMULAS Y MODELOS MOLECULARES

Las fórmulas químicas

Los modelos moleculares

5. SUSTANCIAS MOLECULARES, IÓNICAS Y METALES

6. MASA ATÓMICA Y MASA MOLECULAR

La unidad de masa atómica

La masa atómica promedio

7. LA CANTIDAD DE SUSTANCIA

Concepto de cantidad de sustancia

La constante de Avogadro

8. LA MASA MOLAR Y EL VOLUMEN MOLAR

La masa molar de un elemento

La masa molar de una sustancia

El volumen molar de una sustancia

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos el mundo submicroscópico de la materia, para explicar las características y el comportamiento de las sustancias.

¿De qué está hecho el Universo?

Esta es una pregunta que ha intrigado al hombre desde tiempos remotos. Los griegos, que trataban de explicar lógicamente los misterios de la naturaleza, fueron los primeros que intentaron hallar una respuesta.

En principio, podemos afirmar que todo lo que nos rodea está constituido por materia. Pero inevitablemente surgen algunas preguntas: ¿Cuál es la naturaleza de la materia? ¿Qué hay en su interior? ¿Puede dividirse continuamente la materia o existe una última partícula que resulta indivisible?

En el siglo V a.C. el filósofo griego Demócrito decía que todo lo que existe (el cielo, la tierra, nosotros) está formado por pequeñísimas partículas invisibles e indivisibles. A estas partículas últimas de la materia las llamó átomos (del griego, indivisible). Existentes en un número casi infinito, los átomos debían, formar por unión entre ellos, la materia perceptible por nuestros sentidos. Estas ideas constituían una doctrina filosófica sin ninguna base experimental.

Aristóteles, uno de los pensadores más grandes de aquella época, rechazó de plano dicha teoría. La desacreditó de tal forma que debieron transcurrir dos milenios para que surgiera nuevamente de la mano del físico inglés John Dalton, en 1803.

Poco a poco los hombres de ciencia de los siglos XVIII y XIX, se fueron persuadiendo de que era necesario aceptar como válidas sólo las ideas y teorías que pudieran comprobarse experimentalmente. Los hechos experimentales se iban acumulando con el correr del tiempo y era necesario encontrar algún modelo teórico que los explicara satisfactoriamente.

Es entonces que entra en escena John Dalton, quien dio forma a las ideas de Demócrito, plasmándolas en la teoría atómica que se constituyó en la piedra fundamental de la química moderna.

John Dalton y Amedeo Avogadro

¿Qué son los átomos? ¿Qué aspecto tienen? ¿Qué fuerzas los mantienen unidos? Estas y otras preguntas rondaban en la cabeza de Dalton. Basándose en las ideas de Demócrito, y con la firme convicción de que las propiedades perceptibles de la materia sólo podían explicarse a través del conocimiento de su estructura interna, Dalton propuso su **teoría atómica**.

Suponiendo que la materia está formada por átomos, imaginó a éstos como diminutas esferas impenetrables e indivisibles caracterizadas por su masa y su capacidad de combinarse.

En la figura lateral se muestra una imagen sencilla a nivel submicroscópico de los modelos correspondientes a algunos átomos, según sus tamaños relativos. En un principio esta teoría fue rápidamente aceptada dado que permitía explicar con relativa sencillez los hechos experimentales conocidos en la época. En efecto, la teoría atómica permitió explicar satisfactoriamente las leyes gravimétricas, entre ellas la ley de la conservación de la masa. No obstante, poco tiempo después la teoría atómica tropezó con algunas dificultades, al intentar explicar hechos experimentales relacionados con las combinaciones de volúmenes gaseosos. En 1811, un químico italiano llamado Amedeo Avogadro publicó un artículo donde complementó la teoría de Dalton, explicando satisfactoriamente los hechos observados para la combinación de gases.



hidrógeno



nitrógeno



oxígeno



carbono



azufre



fósforo

Avogadro supuso que las partículas más pequeñas de las sustancias no estaban formadas por átomos individuales como imaginaba Dalton, sino por una combinación de un número adecuado de ellos. Por ejemplo, las “partículas” de sustancias gaseosas simples como el hidrógeno, el nitrógeno o el oxígeno, debían estar formadas por la unión de dos átomos iguales. La “partícula” de agua (H_2O) era algo más compleja y debía estar formada por tres átomos, dos de hidrógeno y uno de oxígeno.

A estas partículas formadas por agrupaciones de átomos, Avogadro las llamó **moléculas**. Así nació la **Teoría Atómico-Molecular**. En la figura de la derecha se muestran modelos submicroscópicos de algunas moléculas.

Tiempo después se descubrió que las moléculas de ciertas sustancias eran aún más complejas. Una molécula de glucosa ($C_6H_{12}O_6$), por ejemplo, se compone de 24 átomos: seis de carbono, doce de hidrógeno y seis de oxígeno.

Más adelante, nuevos descubrimientos científicos demostraron que el átomo era mucho más complejo que el imaginado por Dalton. Por estas razones, su teoría atómica fue relegada, pero sus aportes a la ciencia contribuyeron a su vertiginoso desarrollo, y es indudable que constituyó la base fundamental para el desarrollo de la Química moderna.

molécula de hidrógeno (H_2)



molécula de nitrógeno (N_2)



molécula de oxígeno (O_2)



molécula de agua (H_2O)



CURIOSIDADES DE LA CIENCIA

DALTON, EL DALTÓNICO

John Dalton nació el 6 de septiembre de 1766 en Inglaterra. A los doce años enseñaba en la escuela del lugar. Se destacó en Matemática, Física y especialmente en Química. Además, formó parte de la Sociedad Literaria y Filosófica de Manchester. La teoría atómica fue su logro más importante. En 1844 más de cuarenta mil personas desfilaron por su féretro.



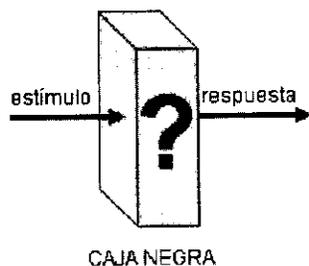
Alrededor de 1750, los cuáqueros constituían una comunidad de cristianos protestantes, que creían en la bondad del ser humano, pensando que existe algo de Dios en cada persona. Vivían en forma austera, vistiendo en forma sencilla y cuidando extremadamente sus modales y su expresión. No respondían a las ofensas y tenían un espíritu sumamente solidario. La calificación de sus miembros se basaba en sus principios morales y religiosos, como así también en el cumplimiento de las estrictas reglas de la comunidad. Dalton concurrió a una escuela dirigida por cuáqueros, donde aprendió sus preceptos, además de matemáticas y ciencias en general.

Su teoría atómica fue rápidamente aceptada por los científicos

de su época y reconocida con gran entusiasmo. Modestamente, atribuyó sus éxitos a su concentración y perseverancia en el trabajo. Cuando en 1816 le concedieron la medalla de la Sociedad Real de Londres, se presentó un problema. Dalton iba a ser presentado al rey, pero el protocolo de la corte exigía el uso de pantalones hasta la rodilla, zapatos con hebillas y una espada; pero el uso de estos objetos les estaba vedado a los cuáqueros. Por suerte John acababa de recibir un título honorífico de la Universidad de Oxford y entonces le permitieron ir vestido con la toga universitaria. Ésta consistía en una túnica con mangas y una especie de capa corta de color rojo, que cubría los hombros. Pero un cuáquero tampoco podía vestirse de rojo. John miró su capa y la vio verde. Así vestido pudo presentarse ante el rey. Dalton padecía de un defecto visual (acromatopsia) que le hacía confundir los colores, especialmente el rojo con el verde. Esta disfunción que provoca la confusión de los colores que se perciben, o la no-percepción de algunos, hoy se conoce en su memoria como **daltonismo**.

2. LA COMPOSICIÓN DE LOS ÁTOMOS

Explorar el interior del átomo es un camino lleno de obstáculos pero al mismo tiempo un desafío fascinante. Es como un viaje imaginario rumbo a lo desconocido. Sobre la base de hechos experimentales, fáciles de observar, hay que averiguar su estructura interna. ¿Cómo examinar el interior del átomo si no lo podemos ver ni tocar? He aquí el gran desafío. Todo ocurre como si el átomo fuese una caja cerrada inviolable ("caja negra"). Sólo podemos aplicar ciertos estímulos a la caja y observar sus efectos.



De acuerdo con las respuestas obtenidas, queremos descubrir el contenido de la caja. Sobre esta base trabajaron eminentes científicos en los albores del siglo XX, realizando numerosas experiencias que condujeron a describir cómo se distribuyen las partículas subatómicas.

La Teoría Atómico-Molecular describe al átomo como una diminuta esfera maciza e indivisible. Esta imagen prevaleció durante gran parte del siglo XIX. Pero el pensamiento de los hombres de ciencia iba a ser renovado tras la contundencia de nuevos e inesperados hechos. En efecto, en el último cuarto del siglo XIX y las primeras décadas del siglo XX, se realizó un conjunto de descubrimientos que se sucedieron en forma vertiginosa. Se revelaron fenómenos imprevistos e inimaginables, incluso inconcebibles en el marco conceptual de la física clásica. Muchos de estos fenómenos sorprendentes estaban centrados en la estructura íntima del átomo. Éste dejó de ser una estructura rígida y maciza como lo había imaginado Dalton, para convertirse en una estructura compleja de indiscutible realidad física.

Si bien no describiremos estos descubrimientos que forman parte de la historia de la ciencia, mencionaremos algunos que constituyeron la base fundamental para el conocimiento de la estructura atómica:

- **La electroquímica:** estudia los fenómenos mediante los cuales es posible generar energía eléctrica a expensas de transformaciones químicas (pilas) o descomponer sustancias mediante el pasaje de la corriente eléctrica (electrólisis). Estos hechos implican una transformación química y revelan la naturaleza eléctrica de la materia.
- **La radiactividad:** es la propiedad que tienen algunos átomos de emitir espontáneamente distintos tipos de radiaciones, debido a que sus núcleos son inestables.
- **La espectroscopía:** estudia los fenómenos por los cuales, en determinadas condiciones, ciertas sustancias pueden absorber o emitir radiaciones.

El descubrimiento de estos y otros fenómenos sugirió que el átomo debía tener una estructura compleja.

Las partículas subatómicas

Las experiencias de finales del siglo XIX y principios del XX, revelaron que el átomo no es el constituyente más elemental de la materia sino que a su vez, está formado por varias partículas.

Tales partículas son de vital importancia para el desarrollo de teorías satisfactorias para explicar el comportamiento químico de la materia. Si bien se conocen varias partículas subatómicas, es posible prescindir de ellas en una descripción básica, y considerar las tres partículas subatómicas fundamentales: el **electrón**, el **protón** y el **neutrón**.

El átomo en su conjunto es eléctricamente neutro, pero tanto el electrón como el protón tienen carga eléctrica.

• El electrón

El electrón fue el primero de los componentes atómicos en ser descubierto. Las primeras manifestaciones de su existencia surgieron de las experiencias de electrólisis realizadas por Michael Faraday en 1833. En éstas se comprobó que la circulación de corriente eléctrica producía cambios químicos en las sustancias, lo cual sugirió que los átomos debían poseer una estructura eléctrica.

En 1897 el físico inglés Joseph John Thomson confirmó que todos los átomos contienen partículas con carga eléctrica a la que se le asignó signo negativo, que se denominaron electrones. Finalmente en 1909, Robert Millikan consiguió determinar la carga del electrón (q_e):

$$q_e = -1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Este valor corresponde a la menor carga conocida en la naturaleza. Es decir, no existe partícula alguna cuya carga sea menor que la del electrón. Por esta razón constituye (en valor absoluto) la carga elemental e :

$$1 e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Posteriormente se determinó la masa del electrón (m_e):

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

• El protón

Una vez establecido el electrón como partícula real constituyente del átomo y carga unitaria de electricidad, los avances en la incesante búsqueda por conocer la estructura íntima del átomo se sucedieron rápidamente.

En efecto, dado el carácter neutro del átomo, la existencia de una partícula negativa como el electrón debía ser compensada por una partícula positiva. La presencia de esta partícula positiva como constituyente de todos los átomos fue confirmada, y Rutherford la denominó **protón**.

Ésta resultó la menor partícula cargada positivamente que podía obtenerse, por consiguiente, la magnitud de su carga debía ser igual, aunque de signo contrario, a la del electrón. Luego la carga del protón (q_p) es:

$$q_p = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 1 e$$

También fue determinada su masa (m_p):

$$m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Para comparar la masa del protón con la del electrón efectuamos la relación:

$$\frac{m_p}{m_e} = \frac{1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{9,10 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 1835. \text{ o sea: } m_p = 1835 m_e$$

La masa del protón es aproximadamente 1835 veces mayor que la del electrón.

Los neutrones son utilizados como "proyectiles" en las reacciones nucleares, e intervienen en las reacciones en cadena que se producen, por ejemplo, en el funcionamiento de un reactor nuclear.

Como tanto el protón como el electrón tienen el mismo valor absoluto de carga elemental (e), ésta se suele omitir y se indica +1 para los protones y -1 para los electrones.

• El neutrón

El neutrón fue la última partícula integrante del átomo en descubrirse. En 1930, los físicos alemanes W. Bothe y H. Becker descubrieron una radiación neutra y de alto poder de penetración. Recién en febrero de 1932, James Chadwick, colaborador de Rutherford, demostró que esas radiaciones eran en realidad partículas dotadas de masa similar a la del protón, pero sin carga eléctrica, a las que denominó neutrones.

Los neutrones y los protones constituyen la mayor parte de la masa del átomo, ya que la masa de los electrones es tan pequeña respecto a la de los protones y neutrones, que puede despreciarse.

En la Tabla 2.1, indicamos las principales características de las tres partículas subatómicas fundamentales.

Partícula	Símbolo	Masa (kg)	Carga (C)	Carga
electrón	e	$9,10 \times 10^{-31}$	$-1,60 \times 10^{-19}$	$-1e$
protón	p	$1,672 \times 10^{-27}$	$1,60 \times 10^{-19}$	$+1e$
neutrón	n	$1,675 \times 10^{-27}$	0	0

Tabla 2.1: Partículas subatómicas fundamentales (e : carga elemental)

En la Figura 2.1 se muestra un esquema con las partículas constitutivas de la materia.

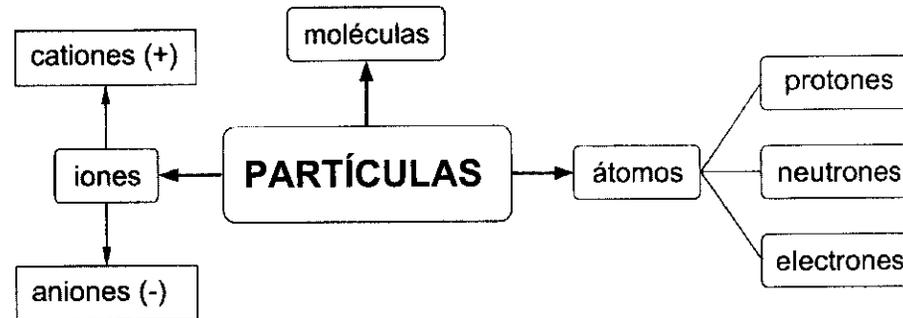


Figura 2.1: Partículas constitutivas de la materia

Hasta aquí sabemos que el átomo está formado por electrones cargados negativamente, protones con carga positiva y neutrones sin carga. ¿Cómo están distribuidas esas partículas en el interior del átomo? Esa era la pregunta que desvelaba a los científicos de la época. Se trataba de conocer la estructura íntima del átomo. Se tenían las piezas; había que armar el rompecabezas.

Numerosas experiencias, en particular las efectuadas por Rutherford, indicaron que en el átomo puede distinguirse una región central, denominada núcleo, donde se hallan los protones y los neutrones, rodeada por electrones.

El núcleo atómico

Experiencias realizadas a comienzos del siglo XX llevaron a los científicos a sugerir una distribución de las tres partículas fundamentales del átomo. Se propuso la existencia de un núcleo atómico cargado positivamente en el que se hallan los protones y los neutrones. Los electrones se encuentran a su alrededor y constituyen la denominada "**nube electrónica**". De ésta última nos ocuparemos en el capítulo siguiente.

Los neutrones juegan un papel preponderante en la estabilidad del núcleo. Debido a que tanto el protón como el neutrón están en el núcleo, frecuentemente se los denomina nucleones. Por ejemplo, el núcleo de un átomo de helio contiene cuatro **nucleones**: dos protones y dos neutrones.

El tamaño de los átomos

Si bien no hay un límite preciso para las dimensiones del átomo, podemos suponer en forma convencional que es esférico. Partiendo de esa base y mediante numerosas experiencias, pudo determinarse que el radio de los átomos es del orden de 10^{-10} m, es decir, el tamaño del átomo es muy pequeño. Si, por ejemplo, pudiéramos colocar diez millones de átomos de cobre uno tras otro, formarían una cadena cuya longitud no alcanzaría los 3 mm.

Si tenemos en cuenta que el núcleo atómico tiene un radio aproximado de 10^{-15} m, podemos comparar su radio con el del átomo efectuando la siguiente relación:

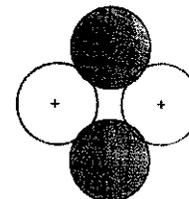
$$\frac{r \text{ átomo}}{r \text{ núcleo}} = \frac{10^{-10} \text{ m}}{10^{-15} \text{ m}} = 10^5 = 100.000$$

Esto nos indica que el radio del átomo (a pesar de ser tan pequeño) es 100.000 veces mayor que el del núcleo. Para tener una idea más acabada de esta relación, imaginemos que si el núcleo de un átomo fuera del tamaño de una esfera de 1 cm de radio, el átomo tendría un radio de un kilómetro.

Pero hay más aún: dado que casi toda la masa del átomo se concentra en un volumen tan reducido como el del núcleo, la densidad nuclear es enorme. En efecto, teniendo en cuenta que la masa de un protón es: $1,67 \times 10^{-24}$ g y que ocupa un volumen de $7,24 \times 10^{-39}$ cm³, podemos calcular la densidad del núcleo (ρ_n) de un átomo que contiene un único protón:

$$\rho_n = \frac{m_n}{V_n} = \frac{1,67 \times 10^{-24} \text{ g}}{7,24 \times 10^{-39} \text{ cm}^3} = 2,31 \times 10^{14} \text{ g/cm}^3$$

Este resultado nos indica que los núcleos atómicos son sumamente densos. Si pudiésemos llenar un cubo de 1 cm de arista sólo con núcleos, éste pesaría ¡doscientos treinta y un millones de toneladas!



Núcleo de Helio

El número atómico y el número másico

Luego de numerosas experiencias, pudo establecerse que todos los átomos de un mismo elemento tienen el mismo número de protones en su núcleo. Como la carga de cada protón es + 1, la carga total del núcleo es igual al número de protones ($N^{\circ}p$) que contiene, al que se denomina **número atómico** del elemento y se simboliza con la letra **Z**.

NÚMERO ATÓMICO (Z)

Es el número de protones que contiene el núcleo de cualquier átomo de un elemento

$$Z = N^{\circ}p$$

El número atómico Z es característico de cada elemento y por lo tanto nos permite identificarlo. Por ejemplo, todo átomo que contiene 79 protones en su núcleo ($Z = 79$) es un átomo del elemento oro y todo átomo con 11 protones ($Z = 11$) lo es del elemento sodio. En otras palabras, cada elemento tiene un único número atómico. Todos los átomos de un mismo elemento tienen el mismo número de protones en su núcleo, es decir, el mismo número atómico. Los elementos se diferencian unos de otros por el número atómico.

Puesto que el átomo es eléctricamente neutro, el número atómico también es igual al número de electrones ($N^{\circ}e$) del mismo:

$$Z = N^{\circ}p = N^{\circ}e \quad (1)$$

Por ejemplo, cada átomo del elemento neón ($Z=10$), contiene 10 protones en su núcleo y tiene 10 electrones en su periferia.

El hidrógeno, que es el primer elemento de la clasificación periódica, tiene número atómico 1 (1 protón y 1 electrón) y el del uranio, que es el último de los elementos naturales, es 92 (92 protones y 92 electrones).

Como se indicó en la Tabla 2.1, la masa del protón y la del neutrón son aproximadamente iguales, mientras que la del electrón es despreciable frente a ellas. En consecuencia, podemos considerar que la masa del átomo es aproximadamente igual a la suma de las masas de los protones y neutrones que hay en su núcleo. Por ello, es importante conocer el número total de protones ($N^{\circ}p$) y de neutrones ($N^{\circ}n$) que hay en el núcleo de un átomo. Este número se denomina número másico o número de masa y se simboliza con la letra A .

LA MASA DEL NÚCLEO

NÚMERO MÁSIKO (A)

El número másico es la suma del número de protones y de neutrones que contiene el núcleo de un átomo

Por lo tanto:

$$A = N^{\circ}p + N^{\circ}n = Z + N^{\circ}n \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que tanto el número de protones como el de neutrones son números

enteros positivos, el número de masa también lo es. Por ejemplo, el número de masa de un átomo de flúor que tiene 9 protones y 10 neutrones en su núcleo, es: $A = 9 + 10 = 19$.

Para caracterizar un elemento es suficiente conocer su número atómico. Para identificar un átomo es necesario indicar el número atómico Z y el número de masa A . Cada átomo así identificado, recibe el nombre de **nucleido**.

Un nucleido es todo átomo caracterizado por valores determinados de número atómico (Z) y número de masa (A)

El número atómico (Z) y el número de masa (A) de un nucleido de un elemento cualquiera X , se indican a la izquierda de su símbolo, como subíndice y superíndice respectivamente. Por ejemplo, tanto el ${}^1_1\text{H}$ como el ${}^{23}_{11}\text{Na}$ son nucleidos.

- El nucleido ${}^1_1\text{H}$ es un átomo de hidrógeno cuyo número atómico y su número de masa son iguales a 1.
- El nucleido ${}^{23}_{11}\text{Na}$ es un átomo de sodio que tiene número atómico 11 y número de masa 23.

Dado que el símbolo identifica al elemento, muchas veces se omite escribir el número atómico Z , escribiendo simplemente ${}^1\text{H}$ ó ${}^{23}\text{Na}$.

También es frecuente usar la notación donde aparece el símbolo del elemento, seguido de su número de masa, separados por un guión. Para nuestros ejemplos: H-1 y Na-23.

Conociendo el número de masa A y el número atómico Z de un nucleido, podemos establecer el número de partículas elementales.

De la ecuación (2) es $A = Z + N^\circ n$. Por lo tanto el número de neutrones es:

$$\boxed{N^\circ n = A - Z} \quad (3)$$

El número de neutrones del nucleido ${}^1_1\text{H}$, cuyo número atómico Z es 1 y su número de masa A es también 1, puede obtenerse utilizando la expresión anterior: $N^\circ n = A - Z = 1 - 1 = 0$. Es decir, este nucleido contiene 1 protón y ningún neutrón en su núcleo.

El nucleido ${}^{23}_{11}\text{Na}$, de número atómico $Z = 11$, y número de masa $A = 23$, tiene $N^\circ n = 23 - 11 = 12$ neutrones.

En su teoría atómica, Dalton había establecido que todos los átomos de un elemento tenían el mismo peso.

A principios del siglo XX, Frederick Soddy, trabajando con átomos radiactivos, encontró que algunos de ellos cuyo comportamiento químico era prácticamente idéntico, tenían distinto peso. Entonces Soddy supuso que debían ser variedades de un mismo elemento. Por lo tanto debían ocupar el mismo lugar en la tabla periódica. Por esta razón los llamó **isótopos**, palabra

NUCLEIDO



Símbolo de un nucleido



Cap. 1

ISÓTOPOS

que significa precisamente en "igual lugar".

Poco después, al estudiar una muestra de neón, Thomson pudo identificar átomos de neón ($Z = 10$), con números másicos 20, 21 y 22. Esto significa que una muestra del elemento neón está constituida por una mezcla de átomos con distinta composición nuclear, y por lo tanto con diferentes números másicos.

Experiencias posteriores revelaron que la mayoría de los elementos están formados por una mezcla de átomos que difieren en sus números de masa.

Son átomos de un mismo elemento, que difieren en sus números másicos

Algunos nucleidos del elemento potasio ($Z=19$), tienen número de masa 39, otros 40, y otros 41. Sin embargo, todos tienen 19 protones en su núcleo y 19 electrones externos. Los tres nucleidos son isótopos entre sí.

En el siguiente cuadro se muestran características de algunos nucleidos.

Nucleido	Z	A	Nºp	Nºn
$^{31}_{15}\text{P}$	15	31	15	16
$^{32}_{15}\text{P}$	15	32	15	17
$^{59}_{27}\text{Co}$	27	59	27	32
$^{60}_{27}\text{Co}$	27	60	27	33
$^{57}_{27}\text{Co}$	27	57	27	30
$^{206}_{82}\text{Pb}$	82	206	82	124
$^{208}_{82}\text{Pb}$	82	208	82	126

Podemos observar que los isótopos, por ser átomos del mismo elemento, tienen igual número atómico. Por consiguiente tienen el mismo número de protones y sólo difieren en el número de neutrones que contienen sus núcleos.

La Figura 2.2 nos muestra tres clases de nucleidos del elemento neón: el $^{20}_{10}\text{Ne}$ que tiene 10 protones y 10 neutrones, el $^{21}_{10}\text{Ne}$ con 10 protones y 11 neutrones y el $^{22}_{10}\text{Ne}$ con 10 protones y 12 neutrones. Los tres nucleidos son isótopos entre sí.

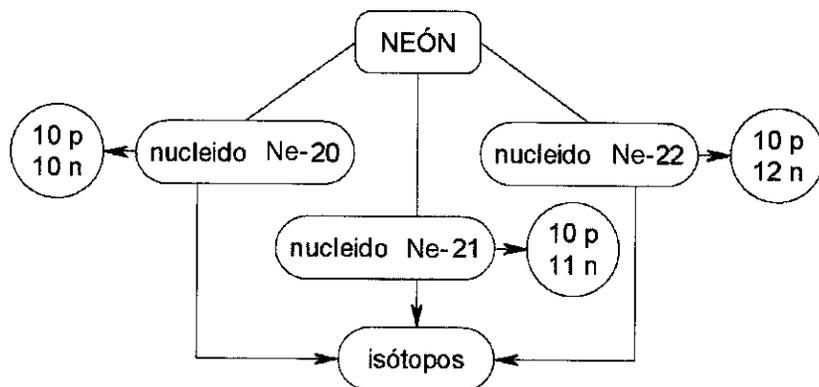


Figura 2.2: Nucleidos del elemento neón

La mayoría de los elementos se presentan en la naturaleza constituidos por una mezcla, en diversas proporciones, de dos o más isótopos. Por ejemplo, para el elemento hidrógeno se han identificado dos isótopos naturales: el ${}^1_1\text{H}$ (protio) y el ${}^2_1\text{H}$ (deuterio) y uno artificial y radiactivo, el ${}^3_1\text{H}$ (tritio); contienen en sus núcleos 0, 1 y 2 neutrones respectivamente. La mayor parte del hidrógeno natural está formada por el protio.

El agua está constituida esencialmente por moléculas de ${}^1\text{H}_2\text{O}$ y una ínfima proporción de ${}^2\text{H}_2\text{O}$, en que interviene el deuterio. A esta última se la denomina agua pesada (por ser el deuterio más pesado que el protio).

El carbono existe en la naturaleza constituido por una mezcla de dos isótopos estables: ${}^{12}\text{C}$ (el más abundante) y ${}^{13}\text{C}$.

Se han identificado 272 nucleidos estables y más de 1600 nucleidos radiactivos. Estos últimos se caracterizan porque sufren procesos ("desintegraciones radiactivas") espontáneos, por los cuales se transforman en otros tipos de átomos. Estas transformaciones se deben a cambios a nivel nuclear, en los cuales se emiten partículas (típicamente, las partículas alfa y las beta). Las partículas alfa son núcleos de helio y las partículas beta, electrones. Los núcleos inestables, al emitir esas radiaciones, se transforman en otros núcleos, cambiando el valor de Z, por lo cual el producto de la desintegración es un nucleido de un elemento diferente del anterior. También se emiten radiaciones gamma, cuando un núcleo excitado pasa a un estado de menor energía. Las radiaciones nucleares emitidas en estos procesos han sido ampliamente utilizadas.

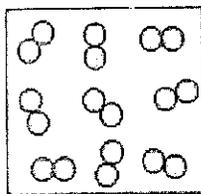
Muchos nucleidos radiactivos de diversos elementos tienen aplicaciones en distintos campos. El ${}^{60}\text{Co}$ es un nucleido radiactivo muy utilizado para la destrucción de células cancerosas (la cobaltoterapia se basa en la aplicación de las radiaciones gamma emitidas por dicho radionucleido). El ${}^{14}\text{C}$ se utiliza para determinar la antigüedad de restos fósiles.

También hay pequeñísimas cantidades (trazas) de carbono-14 (${}^{14}\text{C}$).

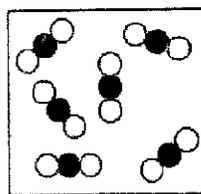
3. LA TEORÍA ATÓMICO-MOLECULAR

Los metales, las redes covalentes y las sales no están constituidos por moléculas, sino por otro tipo de partículas que veremos más adelante.

Debido a la existencia de átomos de un mismo elemento con distinta masa (ver isótopos), algunas moléculas de una misma sustancia puede diferir ligeramente en sus masas.



representación submicroscópica de moléculas de nitrógeno
(○ átomo de nitrógeno)



representación submicroscópica de moléculas de dióxido de carbono
(● átomo de carbono)
(○ átomo de oxígeno)

La teoría atómico-molecular, en términos actuales, puede resumirse mediante los siguientes postulados:

- Las sustancias moleculares están constituidas por pequeñísimas partículas, llamadas moléculas, que están formadas por uno o varios átomos unidos entre sí.

En otras palabras las partículas más pequeñas que constituyen la mayoría de las sustancias, son las moléculas.

- Las moléculas de una sustancia son iguales entre sí y difieren de las de las de otras sustancias.

Esto significa, por ejemplo, que todas las moléculas de la sustancia amoníaco (NH_3) tienen la misma composición, (un átomo de nitrógeno y tres de hidrógeno) pero diferente de la de cualquier otra sustancia.

- Las moléculas de las sustancias simples están formadas por átomos de un mismo elemento, y las de las sustancias compuestas por átomos de por lo menos dos elementos distintos.

La molécula de la sustancia simple nitrógeno (N_2) por ejemplo, está constituida por dos átomos de nitrógeno. La molécula de dióxido de carbono (CO_2) que es una sustancia gaseosa compuesta, está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. En las figuras de la izquierda mostramos una ínfima porción de esas sustancias a nivel molecular mediante un esquema de partículas.

- El número de átomos que constituye una molécula se denomina atomicidad.

Las moléculas formadas por un solo átomo, como las de los gases nobles, se denominan **monoatómicas** y su atomicidad es uno. Por ejemplo, la molécula de neón (Ne). Las que están formadas por dos átomos, como las moléculas de cloro (Cl_2), tienen atomicidad dos y decimos que son **diatómicas**.

La atomicidad de la molécula de agua (H_2O) es tres y por lo tanto es **triatómica**. En general, a las moléculas formadas por dos o más átomos, las llamamos **poliatómicas**.

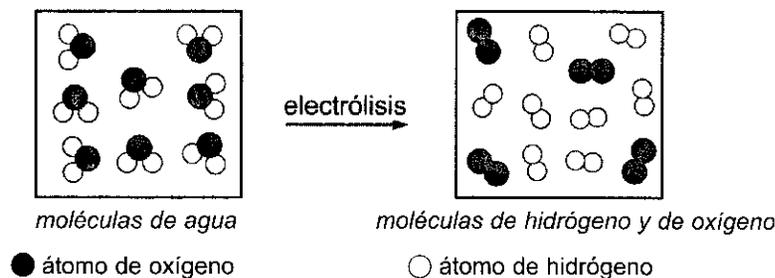
- Durante las transformaciones físicas no cambia la constitución de las moléculas de las sustancias.

Por ejemplo, durante el fenómeno de vaporización del agua, las moléculas permanecen inalteradas. Sólo aumenta la separación entre ellas.

- Durante las transformaciones químicas, se producen cambios en el tipo de moléculas, pero no en el número y clase de átomos.

Por ejemplo, durante el proceso denominado electrólisis del agua, se produce la descomposición de la misma. Sus moléculas, formadas por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, se transforman en moléculas de hidrógeno y de oxígeno.

Podemos simbolizar esta transformación a nivel submicroscópico, para algunas moléculas, con la figura siguiente:



El proceso consiste en un reordenamiento de los átomos sin modificar su número ni su clase. En efecto, observemos que en ambos esquemas hay el mismo número y clase de átomos (16 átomos de hidrógeno y ocho de oxígeno), aunque agrupados en distintos tipos de moléculas. Se han roto enlaces entre átomos y se han formado nuevos, sin cambiar el número total de átomos ni su naturaleza.

4. FÓRMULAS Y MODELOS MOLECULARES

Las fórmulas químicas

a) Fórmula molecular

La fórmula molecular de una sustancia representa a cada una de sus moléculas indicando, mediante un subíndice, el número de átomos de los elementos que la constituyen.

i) Sustancias simples

La fórmula molecular de una sustancia simple se escribe con el símbolo del elemento que la forma, y un subíndice que indica el número de átomos del mismo que hay en cada molécula.

- La sustancia simple neón está constituida por moléculas que tienen un sólo átomo (monoatómicas) y su fórmula está representada por su símbolo: Ne.
- La sustancia simple hidrógeno está formada por moléculas diatómicas, cada una de las cuales tiene dos átomos de hidrógeno y su fórmula molecular es H_2 . Otras sustancias simples forma-



cap. 10

das por moléculas diatómicas, son el oxígeno cuya fórmula molecular es O_2 , el nitrógeno (N_2) y el cloro (Cl_2).

- Hay sustancias simples formadas por moléculas triatómicas como el ozono (O_3), tetratómicas como el fósforo (P_4) y octoatómicas como las moléculas de azufre (S_8).

ii) Sustancias compuestas

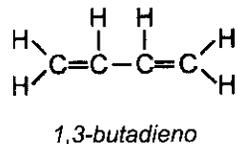
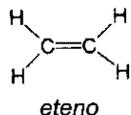
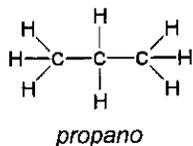
Si la sustancia es compuesta, los subíndices en la fórmula molecular indican el número de átomos de cada elemento que constituyen la molécula:

- El cloruro de hidrógeno es una sustancia compuesta formada por moléculas diatómicas que contienen un átomo de hidrógeno y uno de cloro; su fórmula molecular es HCl .
- El agua es una sustancia compuesta formada por moléculas triatómicas que tienen dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno; su fórmula molecular es H_2O .
- El amoníaco, cuya fórmula molecular es NH_3 , está constituido por moléculas tetratómicas que contienen un átomo de nitrógeno y tres de hidrógeno. Las moléculas de metano (CH_4), principal componente del gas natural, son pentatómicas.
- La sacarosa (azúcar de caña) está formada por moléculas de 45 átomos ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Hay moléculas como las de las proteínas, formadas por miles de átomos.

b) Fórmula estructural o desarrollada

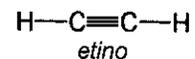
Así como la fórmula molecular indica el número y la clase de átomos que componen una molécula, la fórmula desarrollada o estructural muestra, además, cómo están unidos los átomos unos con otros. En esta fórmula los enlaces entre los átomos están representados mediante líneas que los unen.

Al margen se muestran varios ejemplos de este tipo de fórmulas. Hay enlaces simples representados por una sola línea, enlaces dobles indicados por dos líneas y triples correspondientes a tres líneas. Más adelante, cuando desarrollemos el concepto de la unión química, veremos el significado de esos enlaces simples, dobles o triples. En nuestros ejemplos podemos observar:



- En las moléculas de agua y de propano, todos los enlaces son simples, puesto que están indicados mediante una única línea.
- En la molécula de eteno, los átomos de carbono están unidos mediante dos líneas que indican un enlace doble, mientras que los cuatro enlaces carbono-hidrógeno son simples. Esta sustancia es la materia prima para la producción de polietileno, un material plástico usado como cubierta aisladora de cables, en la fabricación de mangueras, recipientes plásticos y películas de diverso espesor.

- En la molécula de etino, los dos átomos de carbono están unidos entre sí por un triple enlace, y a su vez cada uno de ellos se une a un átomo de hidrógeno por enlace simple. Esta sustancia, también conocida como acetileno, es un gas que mezclado con aire es empleado en procesos de soldadura y para cortar metales.



Los modelos moleculares

Tanto las fórmulas moleculares como las desarrolladas sólo nos informan acerca de la composición de las moléculas, pero no describen sus formas. Las moléculas no tienen formas bien definidas y son tan pequeñas que no las podemos ver. Para representarlas, se han desarrollado modelos que permiten describirlas, denominados **modelos moleculares**. En ellos, los átomos de los distintos elementos que las forman se ubican en el espacio simbolizados por esferas de distinto tamaño. Hay moléculas lineales, angulares, triangulares, tetraédricas, etc. Muchas de las propiedades de una sustancia dependen de la forma de sus moléculas. En la Figura 2.3 se muestran algunos modelos moleculares correspondientes a moléculas de diferentes sustancias.

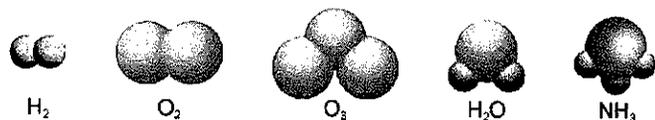


Figura 2.3: Representación de las moléculas de algunas sustancias mediante los modelos moleculares

En el siguiente cuadro se muestran fórmulas moleculares (F.M.) y modelos moleculares de algunas sustancias.

Sustancia		Elementos constitutivos	Número y clase de átomos	Tipo de sustancia	Atomicidad	Modelo molecular
nombre	F.M.					
xenón	Xe	xenón	1 de xenón	simple	monoatómica	
oxígeno	O ₂	oxígeno	2 de oxígeno	simple	diatómica	
amoníaco	NH ₃	nitrógeno e hidrógeno	3 de hidrógeno y 1 de nitrógeno	compuesta	tetratómica	
ozono	O ₃	oxígeno	3 de oxígeno	simple	triatómica	
fósforo	P ₄	fósforo	4 de fósforo	simple	tetratómica	
dióxido de carbono	CO ₂	carbono y oxígeno	1 de carbono y 2 de oxígeno	compuesta	triatómica	

De la observación del cuadro anterior se puede concluir:

- No existen sustancias compuestas cuyas moléculas sean monoatómicas.
- Un mismo elemento puede formar más de una sustancia simple de diferente atomicidad. Por ejemplo, el oxígeno (O₂) y el ozono (O₃), que se denominan formas alotrópicas del elemento oxígeno.
- Las moléculas tienen distinta forma, según la distribución de sus átomos en el espacio.

5. SUSTANCIAS MOLECULARES, IÓNICAS Y METALES

En los ejemplos utilizados anteriormente para explicar las fórmulas moleculares, las fórmulas desarrolladas y los modelos moleculares, hemos trabajado con *sustancias moleculares*.

La fórmula molecular del acetileno C₂H₂, indica que cada molécula del compuesto está formada por cuatro átomos: dos de carbono y dos de hidrógeno, es decir que están en una relación (2/2); por lo tanto, la mínima relación entre ellos es 1/1, que puede simbolizarse mediante la fórmula CH.

La fórmula que indica la mínima relación numérica existente entre los átomos que constituyen la molécula de una sustancia, se denomina **fórmula mínima o empírica**. La fórmula mínima del acetileno es CH. La fórmula mínima no indica el número real de átomos que constituyen la molécula.

En el benceno, cuya fórmula molecular es C₆H₆, la mínima relación entre los átomos de C e H es 1/1 y por lo tanto su fórmula mínima es también CH.

En el agua (H₂O), la fórmula mínima es igual a la molecular, puesto que la mínima relación entre sus átomos es 2/1.

Existen muchas sustancias, como por ejemplo las sales, que no están constituidas por moléculas, sino por iones. El cloruro de sodio, cuya fórmula mínima es NaCl, es un ejemplo de compuesto formado por iones. No existen moléculas independientes de NaCl, sino una red cristalina tridimensional constituida por iones sodio positivos (Na⁺) e iones cloruro negativos (Cl⁻). Los iones se mantienen unidos en la red debido a fuerzas de atracción entre cargas de signo opuesto (sustancias iónicas).

La fórmula mínima es muy útil para indicar la composición de sustancias iónicas. Los iones pueden estar constituidos por partículas cargadas positivamente como el ion sodio (Na⁺) o negativamente como el ion cloruro (Cl⁻), o bien por un grupo de átomos unidos, como el ion amonio (NH₄⁺) o el ion nitrato (NO₃⁻). Los iones positivos se denominan *cationes* y los negativos *aniones*. Además, hay iones con más de una carga eléctrica como el ion calcio Ca²⁺, el ion aluminio Al³⁺, el ion sulfuro S²⁻ o el ion ortofosfato, PO₄³⁻.

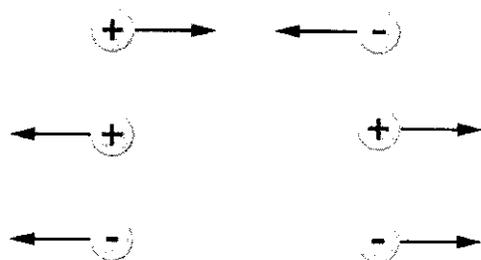
La existencia de iones pone en evidencia la naturaleza eléctrica de la materia. La experiencia indica que entre los cuerpos cargados se manifiestan fuerzas de atracción o repulsión de origen eléctrico, cuya intensidad puede calcularse mediante la **ley de Coulomb**. Estas fuerzas son tales que las cargas eléctricas de distinto signo se atraen, mientras que las cargas del mismo signo se repelen, como se muestra en la siguiente figura:

$$|\vec{F}| = K \frac{|q_1 \times q_2|}{r^2}$$

FÓRMULA MÍNIMA O EMPÍRICA

*Ley de Coulomb

El módulo de la fuerza eléctrica $|\vec{F}|$ que se ejerce entre dos partículas cargadas q_1 y q_2 , es directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia (r) que las separa:



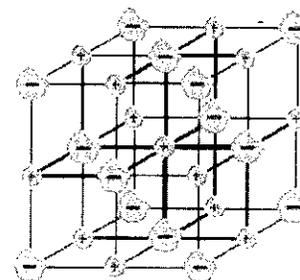
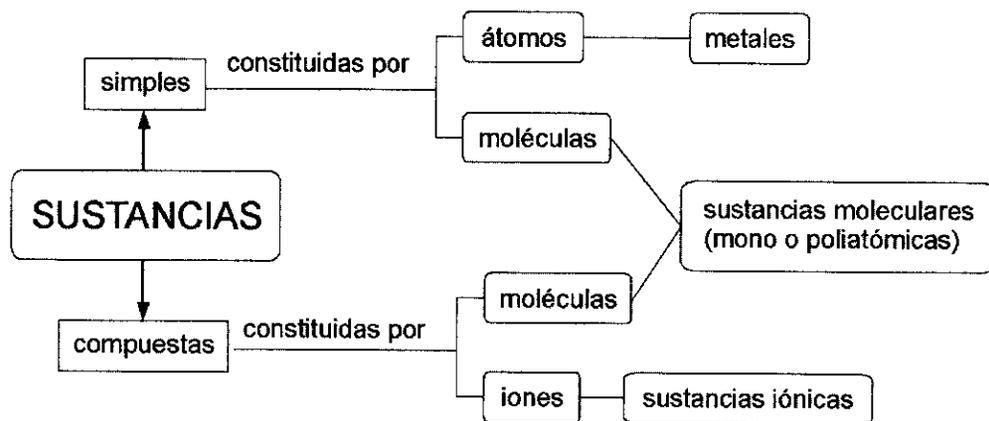
En un cristal de cloruro de sodio hay el mismo número de iones sodio y cloruro, es decir, se hallan en una relación mínima de 1/1, que consiste en una agrupación de un catión Na^+ y un anión Cl^- representada por su fórmula mínima: NaCl .

Esta mínima relación entre cationes y aniones de un compuesto iónico, representado por su fórmula mínima, recibe el nombre de “**unidad fórmula**”. Así, la unidad fórmula del cloruro de sodio es NaCl .

La unidad fórmula del cloruro de bario, cuya fórmula mínima es BaCl_2 , está formada por un ion Ba^{2+} y dos iones Cl^- . El sulfato de sodio (Na_2SO_4) está constituido por dos cationes Na^+ y un anión sulfato, SO_4^{2-} .

Dado que los compuestos iónicos son eléctricamente neutros, el número de cargas positivas debe ser igual al número de cargas negativas.

Las sustancias metálicas, como veremos más adelante, están formadas por átomos que constituyen redes cristalinas. En el siguiente esquema se muestra cuáles son las partículas que constituyen las distintas sustancias (átomos, moléculas, o iones).



Red cristalina del cloruro de sodio



Cap. 5

En el cuadro siguiente se muestran las fórmulas moleculares y mínimas de diversas sustancias.

Sustancia	Fórmula molecular	Fórmula mínima	Mínima relación
etano	C ₂ H ₆	CH ₃	1/3
agua	H ₂ O	H ₂ O	2/1
benceno	C ₆ H ₆	CH	1/1
acetileno	C ₂ H ₂	CH	1/1
cloruro de potasio	-----	KCl	1/1
cloruro de bario	-----	BaCl ₂	1/2

Del cuadro anterior se puede concluir:

- Hay sustancias cuya fórmula molecular coincide con la fórmula mínima (H₂O).
- Hay sustancias distintas con igual fórmula mínima (benceno y acetileno).
- Hay sustancias que no están constituidas por moléculas, por lo tanto sólo tiene sentido indicar su fórmula mínima (KCl, BaCl₂), que representa una unidad fórmula de la sustancia.

6. MASA ATÓMICA Y MASA MOLECULAR

Supongamos que una persona **X** pesa 50 kg y otra persona **Y**, 100 kg; **Y** pesa el doble que **X**. Si tomamos el peso de **X** como unidad de referencia, podemos decir que el peso de **Y** es 2 veces el peso de **X**.

Si establecemos una escala de pesos definiendo 1 unidad de peso (upe) = peso de **X**, resulta que: 1 upe = 50 kg.

Si una persona **W**, pesa 75 kg, su peso podemos expresarlo de dos maneras distintas, según la unidad que utilicemos:

75 kg, o 1,5 upe.

Como hemos visto, muchas sustancias están constituidas por moléculas, que a su vez están formadas por uno o más átomos. La masa de un átomo depende del átomo en cuestión, pero siempre es muy pequeña. No existe una balanza capaz de detectar la masa de un átomo; sólo se ha logrado determinarla experimentalmente por métodos indirectos.

La masa del nucleido H-1 (que es el más liviano) es aproximadamente $1,66 \times 10^{-24}$ g (que en forma decimal es 0,000000000000000000000000166 g), y la masa del nucleido U-238 (el más pesado de los naturales) es $3,95 \times 10^{-22}$ g. Es evidente que las masas de los átomos expresadas en gramos son muy pequeñas, por eso es necesario disponer de una unidad apropiada para medir la masa de los átomos.

En general, la unidad utilizada depende de lo que estemos midiendo. Por ejemplo, el peso de una persona lo medimos en kilogramos, la carga de un camión en toneladas (1 Tn = 1000 kg) y la masa del componente químico de un medicamento en miligramos (1 mg = 0,001 g). Resultaría poco práctico expresar el peso de una persona en gramos o la masa de esta hoja de papel en kilogramos.

Los químicos del siglo XIX pensaron en establecer una escala para las masas atómicas. La idea consistía en tomar la masa de un determinado átomo como unidad de referencia y expresar la masa de cada uno de los demás, con relación a esa unidad tomada como patrón. El primer paso consistió en elegir la unidad de referencia.

La unidad de masa atómica

En un principio fue el propio Dalton quien sugirió tomar como patrón de referencia la masa de un átomo de hidrógeno, por ser el más liviano de los átomos. De esta forma, las masas atómicas de los restantes elementos comparadas con la del hidrógeno, resultaban mayores que 1. No obstante por razones prácticas, el hidrógeno fue reemplazado por el oxígeno en primera instancia y finalmente por el carbono como patrón de referencia.

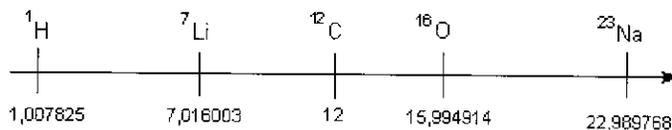
A partir de 1961, la IUPAC propuso una unidad de masa atómica tomando como unidad de referencia la doceava parte de la masa del nucleido más abundante del elemento carbono: el ^{12}C . Esta unidad se denomina unidad de masa atómica y se simboliza mediante la letra u .

La unidad de masa atómica es la doceava parte de la masa del nucleido C-12 (^{12}C)

$$1 u = \frac{\text{masa del nucleido } ^{12}\text{C}}{12} \quad (4)$$

Comparando las masas de los átomos de cada uno de los demás elementos con la unidad de masa atómica, obtenemos una escala de masas atómicas expresadas en u . Por ejemplo, en esta escala, la masa de un átomo de ^1H es prácticamente $1 u$ (aunque no exactamente).

En la escala siguiente se muestran las masas expresadas en u de algunos nucleidos.



Es interesante remarcar que al nucleido C-12 se le asigna una masa de exactamente $12 u$ (por definición). En los otros ejemplos, puede apreciarse que para el H-1 y el Li-7, la masa atómica expresada en u es ligeramente superior al número másico, mientras que para el O-16 y el Na-23 es ligeramente inferior al número másico (A). **El número másico coincide con el número entero más próximo a la masa del nucleido, expresada en u .**

Para tener una idea de la dimensión de la unidad de masa atómica, veamos a cuantos gramos equivale $1 u$. Para ello, despejando de la ecuación (4) tenemos que:

$$\text{masa del nucleido } ^{12}\text{C} = 12 u$$

La masa del nucleido ^{12}C medida en gramos fue obtenida experimentalmente por métodos indirectos y es $1,9926 \times 10^{-23}\text{g}$. Por lo tanto, la masa de un átomo de C-12 puede ser expresada en dos unidades distintas:

$$\text{masa de un átomo de C-12} = 1,9926 \times 10^{-23} \text{ g} = 12 u$$

UNIDAD DE MASA ATÓMICA

La IUPAC formalmente define la constante atómica, $m_u = 1 u$

Las masas de los nucleidos expresadas en unidades de masa atómica se pueden medir con mucha precisión utilizando métodos experimentales complejos (espectrometría de masas). Por este método pueden determinarse masas atómicas (en u) con más de 6 cifras decimales.

A partir de este resultado surge la equivalencia entre estas dos unidades:

$$12 \text{ u} \text{ ----- } 1,9926 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$1 \text{ u} \text{ ----- } x = \frac{1,9926 \times 10^{-23} \text{ g} \times 1 \text{ u}}{12 \text{ u}} = 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g}$$

El valor de la u expresado en gramos es:

$$1 \text{ u} = 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g} \quad (5)$$

Esta expresión nos permite convertir en gramos una masa medida en u , y nos da una idea de lo pequeña que es la masa de un átomo.

Por ejemplo, sabiendo que la masa de un átomo de ^{23}Na es aproximadamente 23 u , para calcular su masa expresada en gramos planteamos:

$$1 \text{ u} \text{ ----- } 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$23 \text{ u} \text{ ----- } x = 3,82 \times 10^{-23} \text{ g}$$

Es decir, la masa de un átomo de ^{23}Na es aproximadamente $3,82 \times 10^{-23} \text{ g}$.

La masa atómica promedio

Si bien la masa atómica de un nucleido expresada en unidades de masa atómica (u) es prácticamente un número entero, la mayoría de las masas atómicas de los elementos, que figuran en tablas, son números con decimales.

Esto se debe a que en realidad estos valores corresponden a la masa promedio de todos los isótopos naturales que constituyen cada elemento. Es decir, se trata de un promedio ponderado que tiene en cuenta las masas y las proporciones de cada uno de los isótopos que componen un elemento, como veremos a continuación.

Si se tiene una bolsa que contiene 100 bolitas: 60 amarillas de 5 g cada una, 30 rojas de 6 g y 10 blancas de 8 g, la masa promedio (masa) de las bolitas contenidas en la bolsa se calcula según:

$$\text{masa} = \frac{60 \times 5 \text{ g} + 30 \times 6 \text{ g} + 10 \times 8 \text{ g}}{100} = 5,60 \text{ g}$$

Este resultado significa que podemos asignarle a cada bolita una masa promedio de 5,60 g, aunque ninguna de ellas individualmente tenga esa masa.

Si ahora tenemos una bolsa con millones de bolitas en la misma proporción: 60% de amarillas; 30% de rojas y 10% de blancas, la masa promedio es la misma. Dado que no se conoce el número de total de bolitas sino sus porcentajes, se puede calcular la masa promedio (m) mediante la fórmula:

$$m = \frac{\%_1 \cdot m_1 + \%_2 \cdot m_2 + \%_3 \cdot m_3}{100}$$

donde m_1 , m_2 , m_3 son las masas individuales de cada tipo de bolita y $\%_1$, $\%_2$, $\%_3$, sus respectivos porcentajes.

$$1 \text{ u} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Equivalencia de la unidad de masa atómica en el S.I.

PROMEDIOS PONDERADOS

Podemos calcular la masa atómica promedio de un elemento que se halla en la naturaleza como una mezcla de varios isótopos, utilizando los promedios ponderados. Por ejemplo, el neón se encuentra en la naturaleza bajo la forma de tres isótopos en las siguientes proporciones:

$${}^{20}_{10}\text{Ne}: 90,9\%; \quad {}^{21}_{10}\text{Ne}: 0,30\%; \quad {}^{22}_{10}\text{Ne}: 8,80\%$$

La masa atómica promedio del neón, expresada en u, usando la formula anterior, y aproximando la masa de cada nucleido al número másico, es:

$$m(\text{Ne}) = \frac{90,9 \times 20 \text{ u} + 0,30 \times 21 \text{ u} + 8,80 \times 22 \text{ u}}{100} = 20,18 \text{ u}$$

Observemos que este número está próximo a 20 u que es la masa aproximada del isótopo más abundante del neón; 20,18 es el número que figura en la Tabla Periódica como masa atómica del elemento neón.

Generalizando el resultado obtenido, la masa atómica promedio expresada en u de cualquier elemento E constituido por una mezcla de n nucleidos isótopos entre sí, puede calcularse mediante la fórmula:

$$m(E) = \frac{\%_1 \cdot m_1 + \%_2 \cdot m_2 + \dots + \%_n \cdot m_n}{100} \text{ u}$$

donde m_1, m_2, \dots, m_n son las masas de los nucleidos y $\%_1, \%_2, \dots, \%_n$, sus respectivos porcentajes.

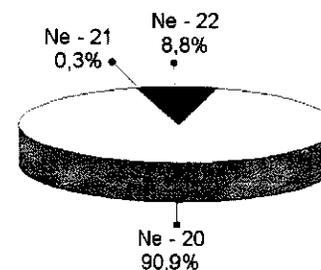
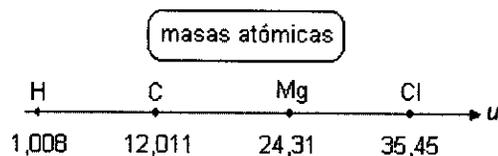
En la Tabla Periódica figura como masa atómica de cada elemento, un número que en realidad corresponde a la masa atómica promedio de los isótopos naturales del mismo. Por ejemplo, cuando decimos que la masa atómica del neón es 20,18 u, nos estamos refiriendo al valor promedio, ya que hay átomos de neón de masas de aproximadamente 20 u, 21 u, ó 22 u, pero ninguno de 20,18 u.

La masa atómica (m_a) es la masa promedio de los isótopos naturales de un elemento

En la mayoría de las Tablas Periódicas figura, para cada elemento, el número que corresponde a su masa atómica expresada en u.

Por ejemplo, para el carbono figura como masa atómica el número 12,011, que significa que la masa promedio de los isótopos naturales del carbono es 12,011 u.

En la escala siguiente se muestran las masas atómicas aproximadas de algunos elementos.



Abundancia relativa de los isótopos del neón.

MASA ATÓMICA

Si se conoce la masa atómica de un elemento expresada en u , es posible expresarla en gramos utilizando su equivalencia de la ecuación (5):

$$1 u = 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Para calcular la masa promedio de un átomo de carbono expresada en gramos planteamos:

$$\begin{array}{l} 1 u \text{ -----} 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g} \\ 12,011 u \text{ -----} x = 1,9944 \times 10^{-23} \text{ g} \end{array}$$

Así como la masa atómica de un elemento es la masa promedio de sus átomos, la masa molecular de una sustancia molecular es la masa promedio de sus moléculas, expresada en u .

MASA MOLECULAR

Nota: Para los cálculos utilizaremos el valor redondeado de las masas atómicas que figuran en la Tabla Periódica.

Es la masa promedio de las moléculas de una sustancia

Para determinar la masa molecular de una sustancia debemos conocer su fórmula y las masas de los átomos que componen la molécula. Por ejemplo, las moléculas de agua (H_2O) están formadas por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Como la masa atómica del hidrógeno es aproximadamente $1u$ y la del oxígeno aproximadamente $16 u$, la masa molecular del agua expresada en u es aproximadamente:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1u + 1 \times 16 u = 18 u$$

Es decir, la masa molecular de una sustancia se obtiene sumando las masas de sus átomos, tantas veces como aparezcan en la fórmula.

Si queremos expresarla en gramos utilizamos la equivalencia de la ecuación (5):

$$\begin{array}{l} 1 u \text{ -----} 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g} \\ 18 u \text{ -----} x = 2,99 \times 10^{-23} \text{ g} \end{array}$$

La masa de una molécula de agua expresada en gramos es aproximadamente $2,99 \times 10^{-23} \text{ g}$.

7. LA CANTIDAD DE SUSTANCIA

Concepto de cantidad de sustancia

En el lenguaje corriente usamos la palabra **cantidad** de distintas maneras, ya que la asociamos tanto a masas como a volúmenes o a número de objetos. En química, la palabra cantidad tiene un significado más preciso, que vamos a explicar a continuación.

Supongamos que compramos un kilo de pomelos y un kilo de mandarinas. Es evidente que la bolsa que contiene las mandarinas, que son más pequeñas, contiene mayor número de frutas que la que contiene los pomelos. En este caso, aunque las dos bolsas pesan lo mismo difieren en el número de objetos que contienen.

Del mismo modo, cuando tenemos dos muestras de igual masa de sustancias químicas distintas, pueden diferir en el número de partículas que contienen. Por ejemplo, en un kg de aluminio hay más átomos que en un kg de plomo, porque los átomos de este último son más pesados.

En Química, cuando se habla de cantidades iguales de dos sustancias, significa que en ellas hay **igual número de partículas** y no iguales masas, ni volúmenes.

Surge entonces la necesidad de definir una nueva magnitud relacionada con el número de partículas que contiene una porción determinada de sustancia. Esta magnitud fundamental para establecer comparaciones en Química, se denomina **cantidad de sustancia, (n)**, y es proporcional al número de partículas.

Una vez definida la magnitud cantidad de materia debemos establecer una unidad para medirla, del mismo modo que lo hacemos con el volumen (m³) o la masa (kg). En Química, es necesario disponer de una unidad para indicar el número de partículas (átomos, moléculas, iones, etc.) presentes en una determinada cantidad de sustancia.

Como las partículas constitutivas de las sustancias son pequeñísimas, en cualquier muestra macroscópica existe un gran número de ellas. Por ejemplo, en una gota de agua hay aproximadamente $1,70 \times 10^{21}$ moléculas. De allí surge la necesidad de disponer de una unidad de cantidad de sustancia que contenga un número suficientemente grande de partículas.

La unidad de cantidad de sustancia recibe el nombre de **mol** y contiene un número determinado de partículas.

En 1971, la Organización Internacional de Pesas y Medidas resolvió designar al mol como unidad básica del Sistema Internacional (S.I.) para la magnitud cantidad de sustancia, definiendo:

Mol es la cantidad de sustancia que contiene el mismo número de unidades elementales, que el número de átomos que hay en exactamente 12 g del nucleido carbono-12

Estas unidades elementales pueden ser átomos, moléculas, iones, agrupaciones de iones, electrones, etc. Esto significa que el número de partículas que hay en un mol es el mismo que el número de átomos que hay en 12 g (0,012 kg) del nucleido ¹²C.

La constante de Avogadro

De acuerdo con la definición de mol, la cantidad de unidades elementales que hay en un mol es igual al número de átomos que hay en 12 g de Carbono-12. Este número ha sido determinado por varios métodos experimentales, y con los conceptos ya definidos podemos calcularlo:

La masa del nucleido ¹²C es 12 u y 1 u es $1,6605 \times 10^{-24}$ g, por lo tanto:

$$12 \text{ u} = 12 \times 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,9926 \times 10^{-23} \text{ g}$$

Es decir, la masa de un átomo de ¹²C es $1,9926 \times 10^{-23}$ g. Por lo tanto:

$$1,9926 \times 10^{-23} \text{ g de } ^{12}\text{C} \text{ ----- } 1 \text{ átomo de } ^{12}\text{C}$$

$$12 \text{ g de } ^{12}\text{C} \text{ ----- } x = 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de } ^{12}\text{C}$$

Esto significa que en 12 g de ¹²C hay $6,02 \times 10^{23}$ átomos. Según la definición, un mol con-

MOL

Es importante señalar que el mol es la unidad de cantidad de sustancia, y no es una unidad de masa.

La constante de Avogadro se denomina así en homenaje al físico italiano Amedeo Avogadro.

Un ser humano tiene aproximadamente 25 billones (25×10^{12}) de glóbulos rojos en su cuerpo. Si estimamos la población mundial de nuestro planeta en unos 6 mil millones (6×10^9) de habitantes, el número total de glóbulos rojos de todos los habitantes de la tierra será:

$$25 \times 10^{12} \times 6 \times 10^9 = 1,5 \times 10^{23}$$

Este número enorme es apenas la cuarta parte del número de Avogadro.

par	2
docena	12
millón	1×10^6
N_A	$6,02 \times 10^{23}$

Si extendiéramos el concepto de mol a otro tipo de objetos, obtendríamos resultados asombrosos dado que el mol es una unidad demasiado grande para medir objetos macroscópicos. Por ejemplo, un mol de granos de arena sería suficiente para cubrir toda la superficie de la Tierra con una capa de arena de 60 cm de altura. Una pila de papel constituida por un mol de hojas, se extendería en más de un millón de veces la distancia de la Tierra al Sol. Por estas razones, el mol se utiliza como unidad para contar partículas microscópicas y no para objetos macroscópicos.

tiene $6,02 \times 10^{23}$ unidades elementales.

Este número inmenso es una constante universal que recibe el nombre de constante de Avogadro y se simboliza N_A . Como es el número de unidades elementales que hay en un mol, su unidad es $1/\text{mol} = \text{mol}^{-1}$. Es decir:

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

El número de Avogadro tiene suma importancia dado que nos permite relacionar el número de partículas submicroscópicas, como por ejemplo los átomos, con la masa de una muestra macroscópica de cualquier sustancia.

Cuando se utiliza el término mol deben especificarse las unidades elementales. Por ejemplo, debemos decir un mol de átomos de cloro, o un mol de moléculas de cloro, y no simplemente un mol de cloro, puesto que esta frase es imprecisa ya que no indica el tipo de partículas. Si las partículas en cuestión son iones, es necesario especificar el tipo de ion. Por ejemplo: un mol de iones sodio (Na^+), ó un mol de iones hidróxido (HO^-).

Si nos referimos a un compuesto iónico, debemos describir las unidades elementales del compuesto, mediante su fórmula mínima. Por ejemplo en el caso del cloruro de sodio, lo correcto es hablar de un mol de unidades elementales de NaCl. Además, como una unidad de NaCl, está constituida por un ion sodio y un ion cloruro, en un mol de NaCl, hay un mol de iones Na^+ y un mol de iones Cl^- .

En un mol de cualquier sustancia hay $6,02 \times 10^{23}$ unidades elementales, cualesquiera sean éstas. Por ejemplo, en 1 mol de átomos de cloro hay $6,02 \times 10^{23}$ átomos, en un mol de moléculas de cloro hay $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, en un mol de iones sodio, hay $6,02 \times 10^{23}$ iones, y en un mol de electrones hay $6,02 \times 10^{23}$ electrones.

8. LA MASA MOLAR Y EL VOLUMEN MOLAR

La masa molar de un elemento

La masa de un mol de partículas depende del tipo de partículas y de la sustancia. Ya hemos dicho que debemos especificar la clase de partículas, como átomos, moléculas, iones, electrones o protones. Por ejemplo, ¿cuál es la masa de un mol de átomos de carbono?

Como el carbono esta formado por varios isótopos, en un mol de átomos de carbono hay una mezcla de ellos en la misma proporción en que se encuentran en la naturaleza. Por lo tanto, debemos considerar la masa atómica promedio como representativa de la masa de los átomos del carbono, es decir, su masa atómica que es 12,011 u. Podemos plantear:

$$\begin{aligned} 1 \text{ átomo de carbono} & \text{-----} 12,011 \text{ u} \\ 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de carbono} & \text{-----} x = 12,011 \times 6,02 \times 10^{23} \text{ u} \\ & x = 7,2306 \times 10^{24} \text{ u} \end{aligned}$$

Esta es la masa de un mol de átomos de carbono expresada en u. Para expresarla en gramos, recurrimos a la equivalencia:

$$1 u \text{ ----- } 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$7,2306 \times 10^{24} u \text{ ----- } \frac{7,2306 \times 10^{24} u \times 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g}}{1 u} = 12,011 \text{ g}$$

Es decir, la masa de un mol de átomos de carbono es 12,011 g, que coincide con el valor de su masa atómica expresada en u , tal como figura en la Tabla Periódica. Esto mismo ocurre con todos los elementos. Así:

- La masa de un mol de átomos de neón cuya masa atómica es 20,18 u es 20,18 g.
- La masa de un mol de átomos de cloro cuya masa atómica es 35,45 u es 35,45 g.

En la Figura 2.4 mostramos dos escalas comparativas, con sus unidades correspondientes. En la primera de ellas se representan las masas atómicas de algunos elementos expresadas en u , mientras que en la segunda se indica la masa de un mol de átomos en gramos, de los mismos elementos. Los valores numéricos de ambas escalas coinciden.

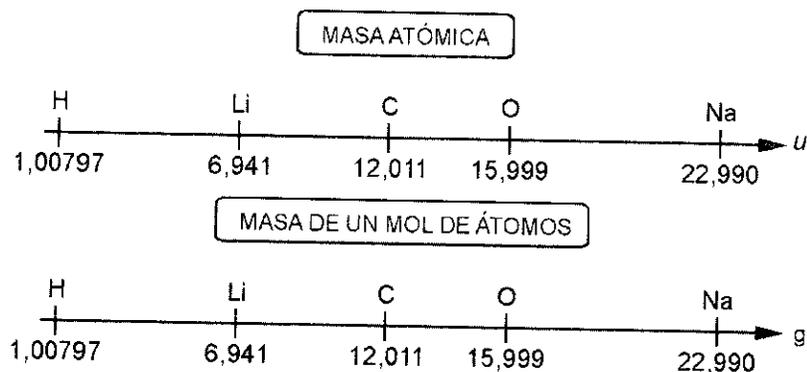


Figura 2.4: Escalas comparativas de masas atómicas y molares de algunos elementos

La masa de un mol de átomos de un elemento se denomina Masa molar del elemento. Se simboliza con la letra M y su unidad es $\text{g/mol} = \text{g} \times \text{mol}^{-1}$.

Es la masa de un mol de átomos del elemento

La masa molar de un elemento se obtiene expresando en gramos el valor numérico de su masa atómica en u . Por ejemplo, la masa molar del elemento azufre, cuya masa atómica es 32,07 u , es 32,07 g/mol y escribimos:

$$M(\text{S}) = 32,07 \text{ g/mol}$$

Esto nos indica que la masa de un mol de átomos de azufre es 32,07 g, es decir $6,02 \times 10^{23}$ átomos de azufre tienen, en promedio, una masa de 32,07 g.

MASA MOLAR DE UN ELEMENTO

La masa molar de una sustancia

Llamamos **masa molar de una sustancia** a la masa expresada en gramos, de un mol de moléculas o de unidades fórmula de la sustancia. También se simboliza con la letra M y su unidad es g/mol.

Para una sustancia compuesta como el agua, cuyas moléculas están formadas por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, en un mol de moléculas de agua hay dos moles de átomos de hidrógeno y un mol de átomos de oxígeno. Como la masa de un mol de átomos de hidrógeno es 1 g y la masa de un mol de átomos de oxígeno es 16 g, la masa de un mol de moléculas de agua (H_2O) se calcula según:

$$2 \times 1 \text{ g} + 16 \text{ g} = 18 \text{ g}$$

Las sustancias iónicas se representan por su unidad fórmula. Por ejemplo, la unidad fórmula del $CaCl_2$ está constituida por un ion calcio y dos iones cloruro. Por lo tanto, en un mol de unidades fórmula de $CaCl_2$ hay un mol de iones calcio y dos moles de iones cloruro. Entonces, la masa de un mol de unidades fórmula de $CaCl_2$ es:

$$1 \times 40 \text{ g} + 2 \times 35,5 \text{ g} = 111 \text{ g}$$

La masa molar de una sustancia se obtiene sumando las masas atómicas de sus átomos expresadas en gramos, tantas veces como aparezcan en la fórmula.

Por ejemplo, utilizando por simplicidad los valores redondeados de las masas atómicas que figuran en la tabla periódica, las masas molares de las sustancias moleculares oxígeno (O_2) y benceno (C_6H_6) son:

$$M(O_2) = 2 \times M(O) = 2 \times 16 \text{ g/mol} = 32 \text{ g/mol}$$

$$M(C_6H_6) = 6 \times M(C) + 6 \times M(H) = 6 \times 12 \text{ g/mol} + 6 \times 1 \text{ g/mol} = 78 \text{ g/mol}$$

La masa molar de la sustancia iónica nitrato de potasio (KNO_3) es:

$$\begin{aligned} M(KNO_3) &= 1 \times M(K) + 1 \times M(N) + 3 \times M(O) \\ &= 1 \times 39 \text{ g/mol} + 1 \times 14 \text{ g/mol} + 3 \times 16 \text{ g/mol} = 101 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Es la masa de un mol de unidades elementales de la sustancia

Las unidades elementales son moléculas para sustancias moleculares o unidades fórmula para compuestos iónicos. En la tabla siguiente se muestran algunos ejemplos, expresando las masas molares con valores redondeados a una cifra decimal.

MASA MOLAR DE UNA SUSTANCIA

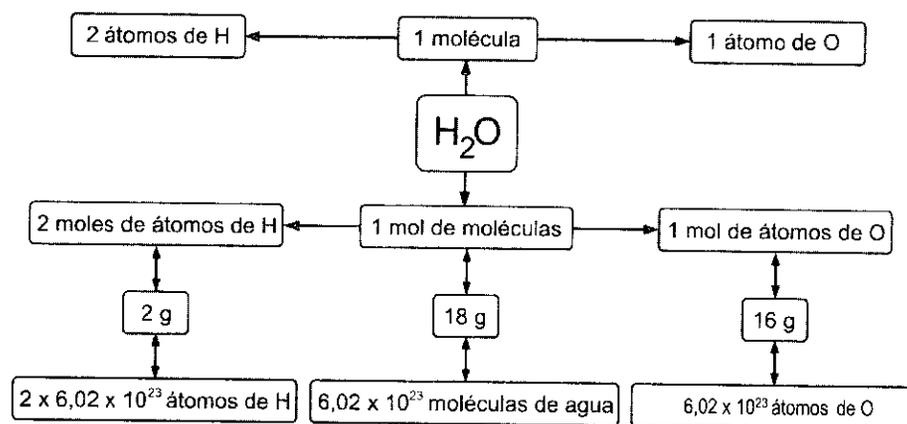
Sustancia	Fórmula	Moles de átomos	Masa molar
oxígeno	O ₂	2 moles de átomos de oxígeno	32,0 g/mol
ozono	O ₃	3 moles de átomos de oxígeno	48,0 g/mol
agua	H ₂ O	2 moles de átomos de H y 1 mol de átomos de O	18,0 g/mol
amoníaco	NH ₃	1 mol de átomos de N y 3 moles de átomos de H	17,0 g/mol
metano	CH ₄	1 mol de átomos de C y 4 moles de átomos de H	16,0 g/mol
cloruro de sodio	NaCl	1 mol de iones sodio y 1 mol de iones cloruro*	58,5 g/mol

*Nota: La masa de los iones sodio y cloruro es prácticamente igual a la de sus átomos.

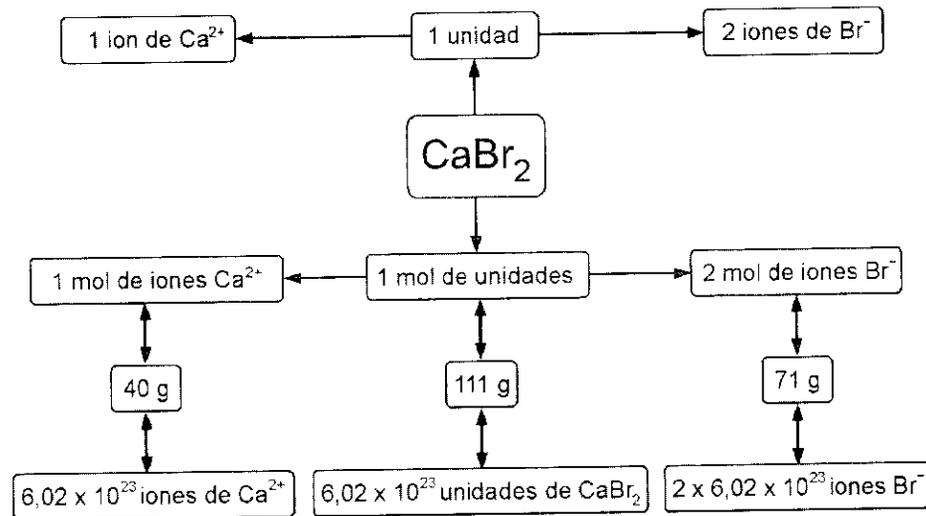
La fórmula molecular de una sustancia representa la composición atómica de una molécula. Por ejemplo, la fórmula de la sustancia oxígeno (O₂) representa una molécula de oxígeno formada por dos átomos de oxígeno. En un mol de moléculas de oxígeno hay dos moles de átomos de oxígeno, por lo tanto hay $2 \times 6,02 \times 10^{23}$ átomos.

A manera de resumen, en la siguiente figura se muestra lo expuesto anteriormente, para la sustancia compuesta agua (H₂O).

RESUMIENDO



En las sustancias iónicas, la fórmula empírica representa una unidad elemental. Por ejemplo, la fórmula CaBr₂ significa una unidad de bromuro de calcio formada por un ion Ca²⁺ y dos iones Br⁻. En un mol de unidades de bromuro de calcio hay un mol de iones Ca²⁺ y dos moles de iones Br⁻.



Volumen molar de una sustancia

El volumen que ocupa una sustancia en determinadas condiciones de presión y temperatura depende de la naturaleza y de la masa de la sustancia. Si la sustancia es un sólido o un líquido, dado que las partículas que la forman están muy próximas entre sí, el volumen suele variar poco con los cambios de presión y de temperatura. En cambio, si la sustancia es gaseosa el volumen es afectado notablemente por las variaciones de presión y de temperatura.

Llamamos **volumen molar** (V_m) de una sustancia, al volumen ocupado por un mol de unidades elementales de la sustancia, en determinadas condiciones de presión y temperatura.

Si tomamos un mol de unidades elementales de una sustancia, su masa es la masa molar M , y el volumen que ocupa, en determinadas condiciones de presión y temperatura, es el volumen molar. Si recordamos que la densidad es el cociente entre la masa y el volumen ($\rho = m/V$), podemos escribir:

$$\rho = \frac{M}{V_m} \text{ y si despejamos el } V_m, \text{ resulta: } V_m = \frac{M}{\rho}$$

Esta última expresión nos permite calcular el volumen molar de cualquier sustancia, en determinadas condiciones de presión y temperatura, conocida su densidad.

En efecto, sabiendo que la densidad del agua líquida a 4°C y 1 atm es $\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$, dado que su masa molar es $M = 18 \text{ g/mol}$, resulta:

$$V_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,0 \text{ g/mol}}{1,00 \text{ g/cm}^3} = 18,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Para las sustancias gaseosas, el volumen molar suele calcularse a partir de la densidad medida a 0°C y 1,00 atm, ya que en estas condiciones, como veremos más adelante, prácticamente todos los gases se comportan de manera similar.

Por ejemplo, dado que la densidad del oxígeno gaseoso (O₂) a 0°C y 1,00 atm es 1,429 g/dm³, y su masa molar es $M = 32,0$ g/mol, su volumen molar resulta:

$$V_m(\text{O}_2) = \frac{32,0 \text{ g/mol}}{1,429 \text{ g/dm}^3} = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

Si efectuamos el mismo cálculo para el hidrógeno gaseoso (H₂) cuya densidad a 0°C y 1,00 atm es 0,0892 g/dm³ y su masa molar es $M = 2,00$ g/mol, obtenemos:

$$V_m(\text{H}_2) = \frac{2,00 \text{ g/mol}}{0,0892 \text{ g/dm}^3} = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

Como podemos observar, obtuvimos el mismo valor. La experiencia nos muestra que si siguiéramos calculando el volumen molar para distintos gases, en dichas condiciones de P y T, siempre obtendríamos 22,4 dm³/mol.

Por consiguiente, el volumen que ocupa **un mol** de moléculas de **cualquier gas a 0°C y 1,00 atm**, es 22,4 dm³.



Cap. 9

Existen diferentes convenciones para indicar las condiciones de 0 °C y 1 atm. Según la fuente, se pueden denominar condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), o también condiciones estándar (TPE).

En los siguientes ejemplos calcularemos (utilizando en todos los casos masas atómicas aproximadas):

- **La cantidad** en moles, que hay en cierta masa de una sustancia, conocida su masa molar (ejemplo 2.1).
- **La masa de una sustancia** conociendo la cantidad (ejemplo 2.2).
- **El número de partículas** que hay en cualquier masa de una sustancia (ejemplo 2.3).
- **Las masas** en gramos de un átomo o de una molécula (ejemplo 2.4).

Ejemplo 2.1

Calcular la cantidad de moléculas hay en 100 g de agua.

Teniendo en cuenta que la masa molar del agua es 18 g/mol, planteamos:

18 g de agua ----- 1 mol de moléculas de agua

$$100 \text{ g de agua} \text{ ----- } x = \frac{100 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 5,56 \text{ moles de moléculas}$$

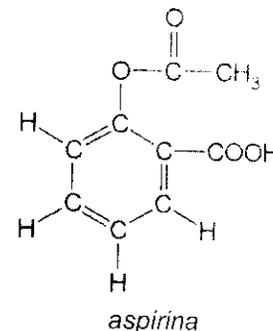
Ejemplo 2.2

Calcular la masa correspondiente a 2,50 moles de moléculas de aspirina.

Debemos determinar previamente la masa molar de la aspirina. La fórmula molecular obtenida a partir de la fórmula desarrollada es: C₉H₈O₄.

Por lo tanto, $M = (9 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16)$ g/mol = 180 g/mol.

EJEMPLOS DE CÁLCULOS



Planteamos:

$$2,50 \text{ moles de moléculas de asp.} \cdot \frac{180 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 450 \text{ g}$$

1 mol de moléculas de aspirina -

----- 180 g

Ejemplo 2.3

Una persona bebe 180 mL de agua a 4°C. ¿Cuántas moléculas de agua bebió?

Como la densidad del agua a esta temperatura es igual a 1 g/mL, bebió 180 g de agua. Dado que la masa de un mol de moléculas de agua es 18 g, los 180 g corresponden a 10 moles de agua.

Planteamos:

$$180 \text{ g de agua} \cdot \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ molec.}}{18 \text{ g}} = 6,02 \times 10^{24} \text{ molec.}$$

18 g de agua -----
- 6,02 × 10²³ moléculas

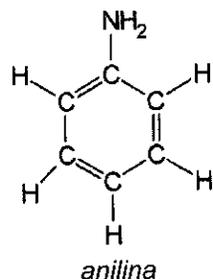
Ejemplo 2.4

¿Cuál es la masa, expresada en gramos, de un átomo de nitrógeno?

La masa atómica del nitrógeno es 14 u, por lo tanto, la masa de 1 mol de átomos de nitrógeno (correspondiente a $6,02 \times 10^{23}$ átomos) es 14 g.

$6,02 \times 10^{23}$ átomos de N ----- 14 g

$$1 \text{ átomo de N} \cdot \frac{14 \text{ g}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}} = 2,33 \times 10^{-23} \text{ g}$$



Ejemplo 2.5

La anilina se emplea en la elaboración de colorantes, medicamentos, barnices y perfumes. Se dispone de una muestra de 250 g de anilina. Calcular:

- la cantidad de moléculas de anilina
- el número de moléculas de anilina
- el número total de átomos
- la masa en gramos de una molécula de anilina

De acuerdo con la fórmula molecular (C_6H_7N), la masa molar de la anilina es:

$$M = 6 \times 12 \text{ g} + 7 \times 1 \text{ g} + 1 \times 14 \text{ g} = 93 \text{ g/mol.}$$

Planteamos:

a) 93 g de anilina ----- 1 mol

250 g de anilina ----- x = 250/93 moles = 2,69 moles

$$250 \text{ g} \text{ ----- } x = \frac{250 \text{ g} \times 6,02 \times 10^{23}}{93 \text{ g}} \text{ moléculas} = 1,62 \times 10^{24} \text{ moléculas}$$

b) Dado que la masa de un mol de moléculas ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas de anilina) es 93 g, resulta:

93 g ----- $6,02 \times 10^{23}$ moléculas

c) Cada molécula de anilina está formada por 6 átomos de C, 7 de H y 1 de N, es decir, un total de $6 + 7 + 1 = 14$ átomos. Por consiguiente:

1 molécula de anilina ----- 14 átomos

$1,62 \times 10^{24}$ moléculas ----- x = $1,62 \times 10^{24} \times 14$ átomos = $2,27 \times 10^{25}$ átomos

d) $6,02 \times 10^{23}$ moléculas ----- 93 g

$$1 \text{ molécula} \text{ ----- } x = \frac{1 \times 93 \text{ g}}{6,02 \times 10^{23}} = 1,544 \times 10^{-22} \text{ g}$$

O también:

masa de 1 molécula = 93 u

Usando la equivalencia entre u y g

$$\text{masa de 1 molécula} = 93 \text{ u} \cdot \frac{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}}{\text{u}} = 1,544 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

EJERCICIOS

Nota: los datos necesarios para resolver estos ejercicios pueden obtenerse en la Tabla Periódica

- 1_ Escribir la fórmula de sustancias compuestas formadas por moléculas diatómicas y triatómicas.
- 2_ Representar mediante esquemas de partículas:
 - a) un sistema que corresponda a una sustancia simple diatómica.
 - b) un sistema que corresponda a una sustancia simple triatómica.
 - c) un sistema que corresponda a una sustancia compuesta diatómica.
 - d) un sistema que corresponda a una sustancia compuesta triatómica.
- 3_ Una molécula de alcohol etílico está formada por dos átomos de carbono, seis de hidrógeno y uno de oxígeno. Escribir la fórmula molecular y la empírica.
- 4_ La fórmula mínima de una molécula octoatómica es CH_3 . Escribir su fórmula molecular.
- 5_ Dadas las siguientes afirmaciones, indicar si son verdaderas o falsas.
 - a) No existe ninguna sustancia compuesta molecular cuyas moléculas sean diatómicas.
 - b) Si dos sustancias simples distintas están constituidas por moléculas formadas por átomos del mismo elemento, éstas difieren en su atomicidad.
 - c) Una molécula de agua (H_2O) está formada por un átomo de oxígeno y una molécula de hidrógeno.
- 6_ Completar el siguiente cuadro:

sustancia		elementos constitutivos	nº y clase de átomos	tipo de sustancia	atomicidad	modelo molecular
nombre	F.M.					
neón					monoatómica	
cloro			2 de cloro			
bromo	Br_2					
monóxido de carbono			1 de C y 1 de O			
azufre		azufre	8 de azufre			
metano			1 de C y 4 de H			
agua						

7_ Completar el siguiente cuadro:

Sustancia	Fórmula molecular	Fórmula mínima o empírica	Mínima relación
hidrazina	N ₂ H ₄		
amoníaco	NH ₃		
glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆		
cloruro de bario	-----	BaCl ₂	1/2

8_ Completar el siguiente cuadro:

Especie	Z	Nºp	Nºe	Nºn	A
C				8	
⁶⁰ Co					
Cl					35
	20		20	20	
Ne				10	
		19	18		40
Br ⁻					81
Mg ²⁺				13	

9_ Dados los siguientes nucleidos:



- Determinar el número de protones, neutrones y electrones de cada uno.
- Indicar aquellos que son isótopos entre sí. Identificar con sus símbolo a X, Y, y E.

10_ El elemento cloro existe en la naturaleza en forma de dos isótopos. El ³⁵Cl se halla en un porcentaje de 75,4%. El otro isótopo tiene 20 neutrones en su núcleo. Calcular la masa atómica del cloro (aproximar las masas de cada nucleido a los números másicos correspondientes).

11_ El elemento E (Z = 29), está formado por la mezcla de dos isótopos. Uno de ellos, cuya abundancia porcentual es 73%, tiene 34 neutrones en su núcleo. Determinar el número de neutrones del otro isótopo.

Dato: masa atómica (E) = 63,54 u

12_ Determinar la composición isotópica del elemento X, sabiendo que existe en la naturaleza en forma de dos isótopos. Uno de ellos tiene 31 neutrones en su núcleo y el otro es el nucleido ${}^{60}_{27}\text{X}$.

Dato: masa atómica (X) = 58,92 u

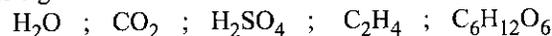
13_ Sabiendo que la suma del número de protones que hay en los cinco núcleos atómicos presentes en la molécula de ECl_4 es 74, determinar el número de neutrones que hay en el nucleido ${}^{12}\text{E}$.

14_ Calcular la masa molecular de las siguientes sustancias:



15_ Expresar la masa de un gramo en unidades de masa atómica (u).

16_ Dadas las fórmulas moleculares de las siguientes sustancias:



- indicar el número de átomos de cada elemento que constituye una molécula de cada sustancia.
- indicar cuántos moles de átomos de cada elemento hay en un mol de moléculas de cada compuesto.
- determinar la atomicidad de cada una de las moléculas.
- escribir la fórmula empírica de cada sustancia.

17_ Indicar qué significa que la masa atómica del bromo es 79,909 u y que su masa molecular es 159,818 u.

18_ Sabiendo que la masa molar de la sustancia simple Cl_2 , es 71,0 g/mol, calcular:

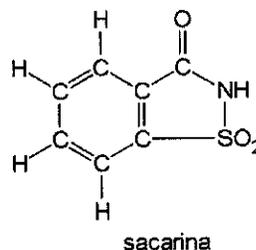
- la masa de un átomo de cloro medida en gramos
- la masa de un átomo de cloro medida en u

19_ La masa de una molécula de una sustancia de fórmula X_3 es $7,98 \times 10^{-23}$ g. Calcular:

- la masa de un mol de átomos de X
- la masa atómica de X

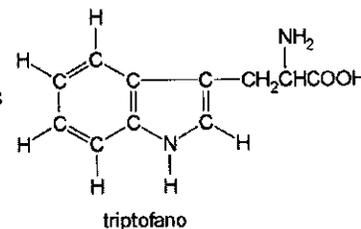
20_ Indicar la masa molar de cada una de las siguientes sustancias:

- ácido nítrico (HNO_3)
- hidróxido de sodio (NaOH)
- ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)
- aspirina ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$)
- sacarina
- ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)



21_ El triptofano es un aminoácido esencial para el organismo y, además, debido a su sabor dulce, es usado como edulcorante artificial. Para una muestra de 100 mg de triptofano, calcular:

- cantidad de moléculas
- número de moléculas
- porcentaje de nitrógeno



- 22_ Dada la siguiente afirmación: "En un mol de moléculas de agua H_2O (l) hay el mismo número de moléculas que en un mol de moléculas de metano CH_4 (g)", indicar cuál de las siguientes respuestas es la correcta.
- no, porque el CH_4 es un gas y el H_2O no
 - no, porque ambas sustancias no están en iguales condiciones de presión y temperatura
 - sí, es cierta la afirmación
 - no, porque la molécula de H_2O es triatómica y la de CH_4 es pentaatómica
 - ninguna de las respuestas anteriores es correcta
- 23_ Dada una muestra de SO_2 (g), podemos afirmar que:
- contiene igual número de átomos de azufre y de oxígeno
 - contiene prácticamente iguales masas de azufre y de oxígeno
 - la masa de oxígeno es el doble que la de azufre
 - es necesario conocer la masa de la muestra de SO_2 para comparar las masas de azufre y de oxígeno que contiene
 - ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta
- 24_ Se dispone de 0,250 kg de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Calcular:
- la cantidad de sacarosa, en moles y milimoles
 - el número de moléculas de sacarosa
 - el número de átomos de oxígeno contenidos en esa cantidad de sacarosa
- 25_ La masa de una molécula de una sustancia de fórmula X_2 , es $4,22 \times 10^{-22}$ g. Calcular la masa, expresada en gramos, de un mol de átomos de la misma.
- 26_ Una muestra de amoníaco NH_3 (g) contiene $9,03 \times 10^{23}$ átomos de hidrógeno. Calcular para dicha muestra:
- la masa en gramos de amoníaco
 - la cantidad de átomos de nitrógeno
 - el número total de átomos
 - la cantidad de átomos de hidrógeno, expresada en milimoles

27_ Completar el siguiente cuadro:

Sustancia	T y P	Estado de agregación	Masa molar	Densidad	Volumen molar
N_2	0 °C y 1 atm	Gas		1,250 g/cm ³	
Metano	0 °C y 1 atm	Gas	16,0 g/mol		22,4 dm ³ /mol
SO_2	0 °C y 1 atm	Gas		2,857 g/cm ³	
CCl_4	25 °C y 1 atm	Líquido		1,586 g/cm ³	
Etanol	25 °C y 1 atm	Líquido	46,0 g/mol	0,785 g/cm ³	
Au	25 °C y 1 atm	Sólido		19,3 g/cm ³	
Hg	4 °C y 1 atm	Líquido			14,75 dm ³ /mol

- 28_ La densidad del etanol (C_2H_6O) líquido, a $25^\circ C$ y $1,00 \text{ atm}$ es $0,785 \text{ g/cm}^3$. Calcular:
- el volumen que ocupan 1750 milimoles de moléculas de etanol
 - la cantidad de etanol que hay en un volumen de 200 cm^3
 - el número de moléculas de etanol contenido en $10,0 \text{ cm}^3$
 - el número y la cantidad de átomos de hidrógeno que hay en 124 g de etanol
- 29_ La masa molar de un compuesto líquido cuyas moléculas están formadas por 1 átomo de carbono y átomos de cloro es 154 g/mol y el volumen que ocupan $3,01 \times 10^{23}$ moléculas a $25^\circ C$ y $1,00 \text{ atm}$ es $48,6 \text{ cm}^3$
- determinar su fórmula molecular
 - calcular el volumen molar en dichas condiciones
 - calcular su densidad
- 30_ La densidad del compuesto gaseoso de fórmula XH_3 , a $0^\circ C$ y $1,00 \text{ atm}$, es $0,759 \text{ g/dm}^3$, y su volumen molar es $22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$.
- calcular la masa de una molécula de XH_3 , expresada en gramos
 - identificar al elemento X con su símbolo químico
 - calcular la masa de metano (CH_4) que contiene el mismo número de átomos de hidrógeno que hay en $2,50$ moles de XH_3

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 1_ Por ejemplo: CO (monóxido de carbono); SO_2 (dióxido de azufre)
- 3_ C_2H_6O ; C_2H_6O
- 4_ C_2H_6
- 5_ a) F b) V c) F
- 9_ b) $^{35}_{17}Cl$ y $^{37}_{17}Y$ $^{16}_8O$ y $^{18}_8O$ $^{12}_6C$ y $^{14}_6E$ $^{41}_{20}X$ y $^{40}_{20}Ca$
- 10_ $35,5 \text{ u}$
- 11_ 36
- 12_ $\%_1 = 54 \%$ $\%_2 = 46\%$
- 13_ 6
- 14_ 16 u 17 u 98 u 342 u
- 15_ $1 \text{ g} = 6,02 \times 10^{23} \text{ u}$
- 16_ a) $2H$ y $1O$ $1C$ y $2O$ $2H$, $1S$ y $4O$ $2C$ y $4H$ $6C$, $12H$ y $6O$

b) 2 de H y 1 de O 1 de C y 2 de O 2 de H, 1 de S y 4 de O 2 de C y 4 de H 6 de C, 12 de H y 6 de O

c) 3; 3; 7; 6; 24

d) H₂O; CO₂; H₂SO₄; CH₂; CH₂O

18_ a) $5,897 \times 10^{-23}$ g b) 35,5 u

19_ a) 16,0 g b) 16,0 u

20_ a) 63 g/mol b) 40 g/mol c) 98 g/mol d) 342 g/mol e) 180 g/mol f) 183 g/mol g) 176 g/mol

21_ a) $4,90 \times 10^{-4}$ moles b) $2,95 \times 10^{20}$ c) 13,7%

22_ c)

23_ b)

24_ a) 0,731 y 731 b) $4,40 \times 10^{23}$ c) $4,84 \times 10^{24}$

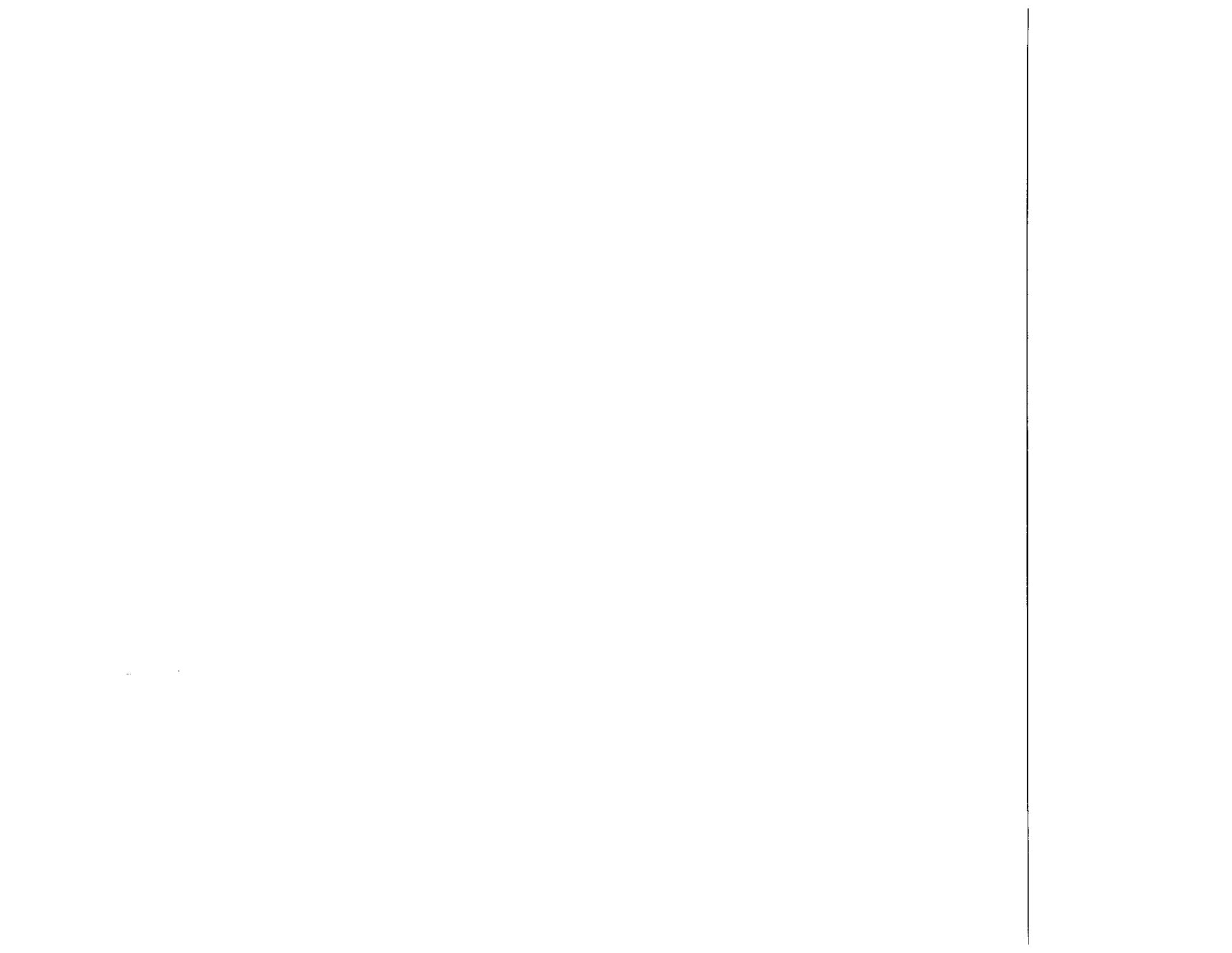
25_ 127 g

26_ a) 8,50 g b) 0,50 $1,204 \times 10^{24}$ d) 1500

28_ a) 103 cm³ b) 3,41 mol c) $1,027 \times 10^{23}$ d) $9,74 \times 10^{24}$ y 16,2 mol

29_ a) CCl₄ b) 97,2 cm³/mol c) 1,584 g/cm³

30_ a) $2,82 \times 10^{-23}$ g b) X = N c) 30,0 g



3 | **ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS**

- 1. INTRODUCCIÓN**
Breve reseña histórica
- 2. LA NATURALEZA DE LA LUZ**
- 3. EL MODELO DE BOHR PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO**
Los espectros
Postulados de Bohr
- 4. EL MODELO ACTUAL**
La mecánica cuántica
Los orbitales y los números cuánticos
- 5. LOS ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS**
Atracciones y repulsiones
Configuraciones electrónicas
Configuración electrónica externa

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo nos ocuparemos de los distintos modelos que permitieron establecer la distribución de los electrones alrededor del núcleo atómico.

Breve reseña histórica

Hacia fines del siglo XIX la física clásica, basada en la mecánica de Newton y en la teoría electromagnética de Maxwell, estaba sólidamente afianzada ya que explicaba satisfactoriamente los fenómenos físicos conocidos. Sin embargo, en esa época y especialmente durante las tres primeras décadas del siglo XX, se produjeron hechos tan trascendentes e imprevisibles en el mundo científico, que conmovieron los cimientos de la física clásica. En efecto, experiencias tales como la electrólisis, la conducción eléctrica en gases a baja presión, la radiactividad y los fenómenos espectroquímicos, constituyeron descubrimientos asombrosos. Los fenómenos se sucedían a un ritmo realmente vertiginoso.

Con el correr del tiempo, los científicos de la época se fueron dando cuenta de que el átomo no era una partícula tan simple como la imaginada por Dalton. En noviembre de 1895, al estudiar las propiedades de los rayos catódicos, **Wilhelm K. Roentgen** observó que al incidir un haz de electrones sobre las paredes de vidrio del tubo que utilizaba, se producía una radiación desconocida: los **rayos X**.

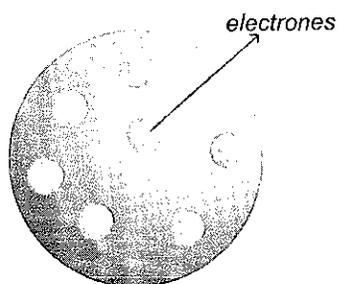
Al año siguiente, **Henri Becquerel** descubrió que las sales de uranio emitían espontáneamente ciertas radiaciones. Posteriormente, **Marie Skłodowska Curie** logró aislar el polonio y el radio que al igual que el uranio emitían radiaciones. Este fenómeno fue denominado **radiactividad**.

En diciembre del año 1900, **Max Planck** afirmó que para explicar los fenómenos relacionados con la emisión y la absorción de energía radiante por la materia, era necesario admitir que la energía debía ser emitida o absorbida en forma discontinua (**cuantos de energía**).

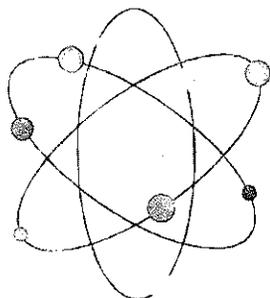
En 1904, **J.J. Thomson** propuso el primer modelo atómico que incluía a las partículas subatómicas, imaginando al átomo como una esfera maciza cargada positivamente, en la cual se hallaban incrustados los electrones. Los colegas de Thomson lo llamaron el modelo del "budín de pasas", donde los electrones incrustados en la masa positiva representaban las pasas. Experiencias posteriores hicieron que este modelo fuera desechado.

Un año después **Albert Einstein**, aplicando las ideas de Planck, logró explicar el fenómeno de la emisión de electrones producida por ciertas superficies metálicas irradiadas con luz visible o ultravioleta conocido como **efecto fotoeléctrico**.

En 1911 **Ernest Rutherford** (que fue alumno de J. J. Thomson) revolucionó la física atómica, cuando, al hacer incidir un haz de partículas alfa sobre una delgada lámina de oro, descubrió que los átomos no eran compactos sino que en su mayor parte estaban vacíos. Entonces, propuso un modelo considerando al átomo como un sistema planetario en miniatura, con una



El modelo de Thomson



Representación del átomo planetario
(sin escala)

diminuta región central cargada positivamente (núcleo) a cuyo alrededor giraban los electrones. Así nació el "modelo planetario". Si bien este modelo descansaba en sólidas bases experimentales, entraba en flagrante contradicción con algunos conceptos fundamentales de la física clásica, ya que según las leyes de Maxwell los electrones al girar deberían perder energía.

En 1913, el danés **Niels Bohr**, aplicando las ideas de Planck y Rutherford, propuso una interpretación para el modelo atómico planetario. Para ello, supuso que los electrones seguían determinadas trayectorias circulares alrededor del núcleo, en las que no emitían ni absorbían energía.

Posteriormente, **W. Heisenberg** demostró que debía abandonarse la idea que el electrón giraba en órbitas bien definidas. Él y el físico austriaco **Erwin Schrödinger** consiguen describir matemáticamente el movimiento del electrón (utilizando distintos formalismos matemáticos). Nace así una nueva teoría para interpretar los fenómenos atómicos: la **mecánica cuántica** (término acuñado por primera vez por el físico Max Born). Esta teoría constituye el modelo más actualizado acerca de la estructura del átomo.

2. LA NATURALEZA DE LA LUZ

En el capítulo anterior hemos estudiado la composición del núcleo atómico. Ahora nos ocuparemos del comportamiento de los electrones alrededor del núcleo. Para ello, es conveniente analizar los hechos relacionados con la naturaleza de la luz ya que toda radiación luminosa está íntimamente ligada al movimiento de los electrones en el interior del átomo.

En general, los sistemas materiales intercambian energía con el medio que los rodea. Esto podemos comprobarlo cuando, por ejemplo, calentamos un cuerpo por encima de los 500°C. En estas condiciones, se pone de manifiesto la propiedad de los cuerpos de emitir energía en forma de radiación (**energía radiante**).

Así por ejemplo, si calentamos un trozo de metal, éste comienza a emitir una radiación que al principio percibimos en forma de calor. A medida que la temperatura aumenta, la radiación se torna visible, de color rojo, pasa luego por el naranja y alcanza un color blanco brillante (por encima de los 1500°C).

Diariamente estamos en contacto con las radiaciones. Por ejemplo, cuando tomamos sol, miramos televisión, sintonizamos un aparato de radio o nos sacan una radiografía. Existe una amplia gama de radiaciones, de la cual sólo una pequeña parte es percibida mediante nuestros ojos. Estas radiaciones visibles son las que conocemos comúnmente como **luz**.

Al propagarse por distintos medios materiales o al interactuar con la materia en los procesos de emisión o absorción, la luz produce diversos fenómenos de características peculiares. Por ejemplo, la luz se refleja en superficies pulidas y se propaga atravesando medios transparentes como el aire, el vidrio o el agua. Estos fenómenos dieron origen a varias teorías que intentaron explicar las propiedades de la luz.

En 1678, Christiaan Huygens, físico holandés, propone la teoría ondulatoria de la luz, considerando que es un fenómeno que se propaga en forma de ondas. Esta teoría interpretaba correctamente todos los fenómenos luminosos conocidos en la época.

Posteriormente, en 1864, James C. Maxwell propuso que la luz se propagaba en forma de



*La lamparita eléctrica consiste en una ampolla de vidrio que contiene un filamento de tungsteno y una mezcla de los gases nitrógeno y argón, para disminuir la vaporización del filamento que se produce a temperaturas elevadas. Al circular corriente eléctrica a través del filamento conductor, se eleva su temperatura hasta que se pone **incandescente** (3000°C) y emite una radiación luminosa visible blanca.*

LA TEORÍA ONDULATORIA

ondas electromagnéticas. Para comprender la teoría ondulatoria, estudiaremos en qué consiste el movimiento ondulatorio. Existen fenómenos en los cuales una partícula en movimiento en un medio material, transmite su energía a las partículas que la rodean, confiriéndoles el movimiento. El fenómeno por el cual se propagan las vibraciones en un medio, constituye un movimiento ondulatorio y es representado mediante una onda.

Para aclarar este concepto, imaginemos que lanzamos una piedra sobre la superficie de un lago. A partir del punto en que cae la piedra, se forma una serie de ondulaciones concéntricas que se propagan por toda la superficie, constituyendo un movimiento ondulatorio. La perturbación producida en ese punto, es transmitida a toda la zona mediante la transferencia de energía, pero sin transporte de materia. Esto podemos verificarlo colocando un objeto que flote sobre el agua; veremos que éste oscila verticalmente pero sin desplazarse.

Los procesos ondulatorios tienen dos propiedades fundamentales:

- Se producen con transporte de energía.
- No transportan materia.

De acuerdo con la teoría ondulatoria, **la luz es una perturbación que se propaga en forma de onda, por medio de la cual se transmite energía.**

La luz puede propagarse a través de cualquier medio material transparente (aire, agua, vidrio) e incluso en el vacío.

La velocidad de propagación de la luz está dada por la velocidad de la onda y varía según el medio en que se propaga. La velocidad de la luz en el vacío (c) es una constante universal y su valor, es:

$$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Tomaremos este valor también para la velocidad de la luz en el aire ya que la diferencia con la velocidad de propagación en el vacío es muy pequeña.

Para las ondas luminosas, la velocidad de propagación es $v_p = c$ y sabiendo que $c = \lambda \times v$, la frecuencia de la radiación luminosa es:

$$v = c/\lambda$$

La naturaleza electromagnética de las ondas luminosas puede generalizarse a todos los tipos de radiaciones conocidas, que componen un amplio espectro que va desde las ondas de radio hasta los rayos gamma.

El conjunto de las radiaciones constituye el denominado **espectro electromagnético**, que se muestra en la Figura 3.1. Dentro de este espectro hay varios tipos de radiaciones que tienen nombres característicos. En particular, la luz comprende un estrecho rango de longitudes de onda, denominado espectro visible, que corresponde a las radiaciones que pueden ser detectadas por el ojo humano.

En el apéndice de este capítulo se explican las características de las ondas y se definen sus parámetros:
 λ : longitud de onda
 v : frecuencia

EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

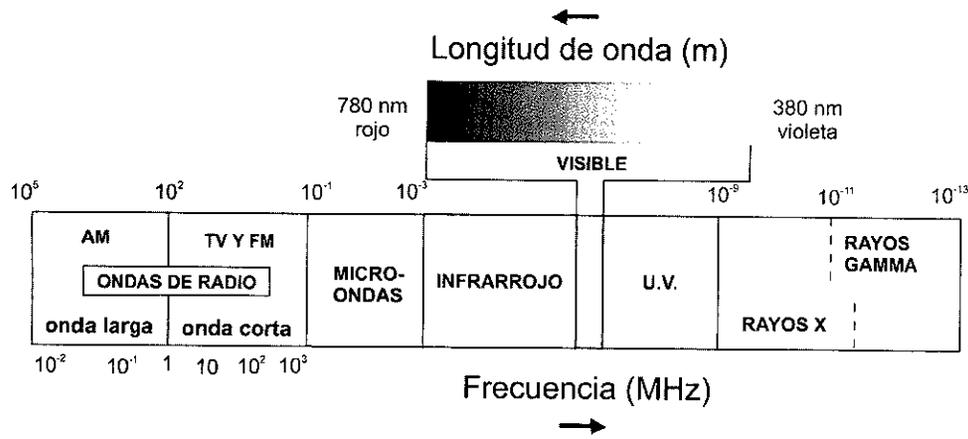


Figura 3.1: El espectro electromagnético, ordenado según los valores crecientes de las frecuencias. Los límites marcados entre las distintas radiaciones no son precisos, en particular, entre los rayos X y los rayos gamma

A pesar de sus logros, la teoría electromagnética clásica no fue suficiente para explicar el fenómeno de la radiación emitida por ciertos cuerpos incandescentes. Todos los intentos de los científicos de fines del siglo XIX, habían fracasado. Así permaneció la situación, hasta que en 1900, **Max Planck** encontró la manera de resolver el problema.

Desde el punto de vista de la física clásica, se pensaba que la energía radiante era emitida por la materia en forma de flujo continuo. Para explicar la emisión de la radiación térmica, Planck postuló:

La energía radiante es emitida o absorbida por la materia de manera discontinua.

Para comprender mejor esta idea, imaginemos que la energía no es emitida en forma continua como sale el chorro de agua de una canilla, sino en forma intermitente como ocurre cuando la canilla gotea. Siguiendo esta línea de pensamiento, se dice que **la energía está cuantizada**.

Teniendo en cuenta que la energía de la radiación aumenta con su frecuencia, Planck propuso que la energía (E) es directamente proporcional a su frecuencia:

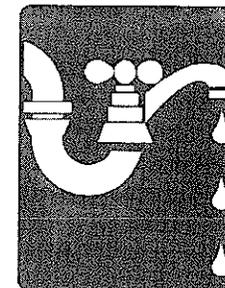
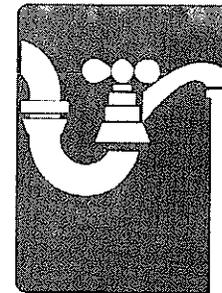
$$E = h \nu$$

donde h es la constante de Planck (cuyo valor es $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s), y ν es la frecuencia de la radiación. Al producto $h\nu$ Planck lo denominó un **cuanto** de energía.

De acuerdo con esta teoría, la energía sólo puede emitirse en un número entero de cuantos, es decir, en múltiplos de $h\nu$, como por ejemplo: $h\nu$, $2h\nu$ ó $5h\nu$.

Albert Einstein aplicó esta idea para explicar el efecto fotoeléctrico. Propuso la teoría fotónica de la luz basada en dos postulados:

LOS CUANTOS



- La luz está constituida por pequeñísimas partículas elementales denominadas fotones, que se propagan a la velocidad de la luz.
- La energía de cada fotón (E_F) es la misma que la de un cuanto:

$$E_F = h \nu$$

Donde ν es la frecuencia de la onda asociada al fotón.
Además, como $\nu = c / \lambda$, resulta:

$$E_F = hc/\lambda$$

De esta forma, Einstein puso de manifiesto la naturaleza dual de la luz, asociando al fotón (característica de partícula), una frecuencia (característica ondulatoria).

La explicación de ciertos fenómenos como los correspondientes a la óptica física, relacionados con la propagación de la luz en distintos medios, pone en evidencia su comportamiento ondulatorio. Sin embargo, otros fenómenos como la interacción de la luz con la materia, se explican por la existencia de los fotones luminosos.

Entonces, cabe preguntarse: ¿La luz es onda o partícula? Lo que sucede en realidad, es que no contamos con un modelo único satisfactorio para explicar todos los fenómenos de la radiación. Las cosas son lo que son y la luz es lo que es.

Para entender la naturaleza de la luz es necesario conciliar el carácter dual de las radiaciones, como ondas y partículas en forma simultánea. Debemos pensar que los comportamientos ondulatorios y corpuscular, constituyen dos aspectos de una misma realidad, que se manifiesta de distinta forma según el fenómeno que se produce.

NATURALEZA DUAL DE LA LUZ



LA QUÍMICA Y LA VIDA

LAS RADIACIONES

Como podemos observar en el espectro electromagnético (Figura 3.1), cada tipo de radiación abarca un intervalo de longitudes de onda cuyos límites no están bien definidos.

• **Las ondas de radio** son las de mayor longitud de onda y por lo tanto de menor frecuencia. Comprenden la zona de longitudes de onda que va entre los 60 km y los 0,30 m. Son empleadas en transmisiones de radio y televisión. Según sus frecuencias se las clasifica en: **amplitud modulada (AM)** con frecuencias entre 500 a 1600 KHz y **frecuencia modulada (FM)** cuyas frecuencias oscilan entre 80 y 120 MHz.

• **La radiación infrarroja** comprende la banda que se halla antes del extremo rojo del espectro visible, abarcando longitudes de onda entre 780 nm y 10^6 nm, aproximadamente. La radiación infrarroja, es invisible al ojo humano pero puede percibirse en forma de calor, como ocurre con las estufas y calentadores eléctricos.



• **El espectro visible** abarca la región comprendida aproximadamente entre 380 nm y 780 nm, que corresponde al conjunto de las radiaciones que podemos ver y conocemos como luz. Esta zona está constituida por una serie de bandas de diferentes longitudes de onda, que pueden distinguirse por la percepción de color que registra el cerebro humano.

En la Tabla se muestran las longitudes de onda en el vacío que corresponden a las distintas gamas de cada color de la luz visible. Los límites son aproximados.

Color	longitudes de onda (nm)
rojo	780 - 625
naranja	625 - 597
amarillo	597 - 575
verde	575 - 495
azul	495 - 450
indigo	450 - 435
violeta	435 - 380

La radiación solar está compuesta por 50% de infrarroja, 47% de visible y 3% de ultravioleta.

La luz blanca, que proviene del sol o de una lámpara incandescente, está constituida por una superposición de ondas de distintas longitudes de onda correspondientes a todos los colores del espectro visible. Es decir, es una luz policromática, donde cada color tiene una longitud de onda diferente:



La luz monocromática está compuesta por ondas de una única longitud de onda:



La luz coherente es aquella cuyas ondas tienen la misma amplitud y longitud de onda y viajan en fase. Es decir, sus máximos y mínimos coinciden:



• **La radiación ultravioleta (UV)** se sitúa aproximadamente en la zona entre los 380 y 10 nm, que sigue al extremo del violeta. A su vez, se subdivide en tres bandas características:

UV-A o cercanos (380 - 320 nm)

UV-B o medios (320 - 280 nm)

UV-C o lejanos (280 - 10 nm)

Las radiaciones de las franjas UV-B y especialmente UV-C, que son las más energéticas, son capaces de provocar serios daños en la piel y provocar alteraciones en animales y vegetales.

Es sabido que estos rayos ultravioletas provenientes del sol son capaces de producir irritaciones en los ojos, envejecimiento prematuro y serias quemaduras en la piel. Incluso con el transcurso del tiempo pueden causar algunas formas de cáncer cutáneo. Pueden causar mutaciones en animales y plantas a tal punto que la llegada a la tierra de toda la radiación UV proveniente del sol, haría muy difícil la vida en nuestro planeta. Por suerte para el hombre, existe el escudo protector de la "**capa de ozono**".

El ozono (O₃) es un gas que forma parte de la atmósfera en pequeñas proporciones, constituyendo la denominada capa de ozono. Se produce en la estratósfera (entre unos 20 y 40 km de altura) por la acción de los rayos UV provenientes del sol. Estas radiaciones aportan la energía suficiente para producir una serie de reacciones químicas.

En una primera etapa se produce la disociación de las moléculas de oxígeno en átomos libres. El oxígeno atómico producido reacciona a su vez con otra molécula de oxígeno para formar el ozono.

Esta capa de ozono atmosférico tiene una capacidad notable: absorbe la mayor parte de la fracción UV-B y UV-C, convirtiéndose en una especie de sombrilla gigante que protege a los organismos vivientes de los daños que producen tales radiaciones. La radiación UV-A, que logra pasar, está dotada de suficiente energía para producir el bronceado de la piel e incluso quemarla. Si la exposición al sol es prolongada, pueden producirse daños mayores en la piel.

Las radiaciones ultravioletas presentan diversas aplicaciones como la fabricación de ciertas lámparas, utilizadas en algunos lugares nocturnos (luz negra) o para la detección de billetes falsos.

También es utilizada para producir los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia.

- **Los rayos X** son las radiaciones del espectro, con longitudes de onda que van desde unos 10 nm hasta 10 pm. Son muy penetrantes, por lo que tienen múltiples aplicaciones como en las radiografías.

- **Los rayos gamma** son radiaciones electromagnéticas de gran energía generadas por procesos de transformaciones nucleares. Comprenden las radiaciones que están dentro del intervalo de longitudes de onda entre 100 a 0,001 pm. Son muy penetrantes y capaces de ionizar la materia. Se utilizan, por ejemplo, para detectar fallas en materiales,

para esterilización de materiales y para destrucción de células cancerosas (cobaltoterapia).

- **Los rayos cósmicos** provienen del espacio interestelar y corresponden a la interacción de protones con elevada energía cinética con moléculas de la atmósfera, originando una radiación compuesta por diversas partículas como muones, neutrones, electrones y fotones que llegan a la superficie terrestre en forma de "chaparrones" de partículas. Son de alta energía, muy peligrosos y corresponden a longitudes de onda menores que 0,001 pm.

3. EL MODELO DE BOHR PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Los espectros

El estudio de los espectros atómicos fue una herramienta fundamental para el desarrollo de los modelos que intentaron explicar la distribución de los electrones alrededor del núcleo atómico.

Cuando un estrecho haz de luz blanca se hace incidir sobre un medio transparente como un prisma de vidrio, emerge descompuesto en sus colores constitutivos. Si a la salida del haz se coloca una pantalla, puede observarse en ella una gama continua de colores que va desde el rojo en un extremo hasta el violeta en el otro, como puede verse en la Figura 3.2.

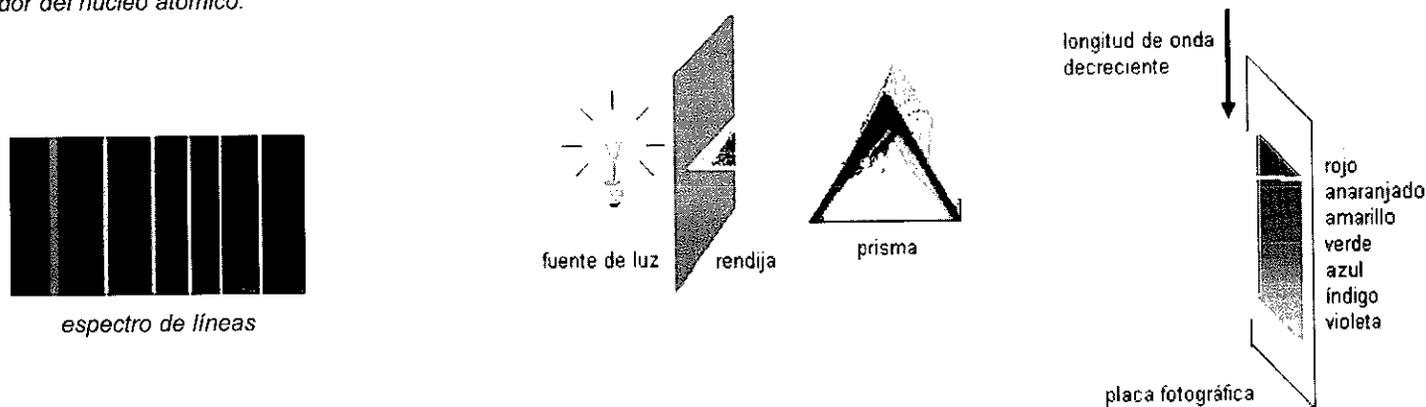


Figura 3.2: Espectro de emisión continuo

El proceso de descomposición de un haz luminoso en sus colores constitutivos se denomina **dispersión** y el conjunto de esos colores observados en la pantalla recibe el nombre de **espectro**. Este fenómeno se presenta en la naturaleza cuando se produce el arco iris, que es la dispersión que sufre la luz solar al atravesar zonas pobladas de pequeñas gotas de agua, suspendidas en la atmósfera.

Los espectros que se obtienen por la dispersión de la luz emitida por las sustancias, se denominan **espectros de emisión**. Pueden usarse para identificar a la sustancia emisora, de la misma

manera que una persona puede ser identificada por sus huellas digitales.

Los espectros producidos por átomos en estado gaseoso, están constituidos por líneas separadas entre sí y se denominan **espectros de líneas**. Son de particular interés, dado que suministran la mayor información acerca de la estructura del átomo. Por ejemplo, el espectro del átomo de hidrógeno presenta varias líneas en distintas regiones del espectro electromagnético, cuatro de las cuales están situadas en la zona visible.

Postulados de Bohr

Para establecer la estructura del átomo, en particular el movimiento de los electrones alrededor del núcleo, fue necesario crear un modelo coherente con los hechos experimentales. El modelo planetario de Rutherford, tan atractivo por su simpleza, se derrumbaba por su contradicción con la teoría electromagnética. Además, esta teoría resultó insuficiente para explicar los espectros de emisión atómica.

Corría el año 1913, cuando Niels Bohr imaginó la manera de conciliar el modelo planetario con el hecho indiscutible que el átomo existe y es razonablemente estable. Así fue que encontró la clave:

"Es necesario admitir que el electrón en su movimiento no emite energía", decía una y otra vez.

- ¡Pero contradice la teoría electromagnética!, le replicaban sus colegas.

- Sí, respondía Bohr.

- Entonces el electrón en su movimiento debe someterse a ella.

- ¡No! "El átomo pese a todo, existe y es estable", repetía continuamente Bohr como única respuesta.

Entonces Niels Bohr lanzó su idea más audaz: **"En el mundo atómico no rigen las leyes de la física clásica"**.

Combinando las ideas cuánticas de Planck y Rutherford con leyes de la física clásica, propuso su nuevo y revolucionario modelo que explicó las líneas observadas en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno.

Si bien este modelo ha sido superado por el hoy denominado modelo orbital, fue su inspiración y lo estudiaremos como una transición para comprender esta teoría más compleja. El modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno se basa en los dos postulados siguientes:

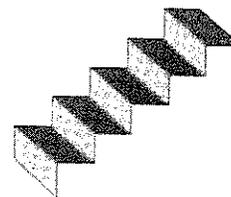
El electrón sólo puede moverse en algunas órbitas circulares (órbitas permitidas) en las cuales no emite ni absorbe energía.

Del análisis de este postulado surge que el electrón no puede circular por cualquier lugar del espacio que rodea al núcleo, sino describiendo algunas órbitas especiales en las cuales **su energía es constante**. Del mismo modo que en una escalera sólo podemos estar parados en algún peldaño, el electrón sólo puede estar en las órbitas permitidas y no en los espacios intermedios entre ellas.

Niels Bohr

Hijo de un profesor de fisiología de la Universidad de Copenhague, el danés Niels Bohr nació el 7 de octubre de 1885. Se doctoró en 1911 y estudió con J.J. Thomson. En 1913 llegó al laboratorio de Rutherford, donde publicó su teoría acerca de la estructura del átomo, mediante la cual predijo el color y tipo de luz que producirían diversos materiales. En 1922, se le otorgó el premio Nobel de Física. Falleció en Copenhague en 1962.

POSTULADO 1



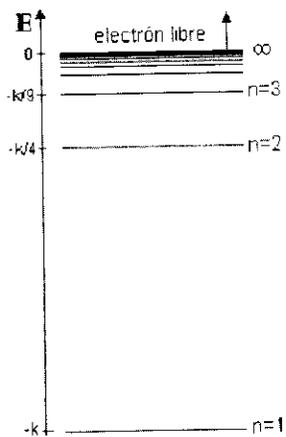


Figura 3.3: Diagrama de energía del electrón en el átomo de hidrógeno

Cada órbita permitida está caracterizada por un número natural $n = 1; 2; 3; \dots$ denominado número cuántico principal.

Bohr determinó el radio (r_n) de cada una de esas órbitas, observando que aumenta con n . La primera órbita ($n=1$) es la de menor radio y por lo tanto la que está más cerca del núcleo.

Además, demostró que la energía del electrón (E_n) en cada órbita caracterizada por n , es constante y puede calcularse por la fórmula:

$$E_n = -K/n^2 \quad (1)$$

Donde $K = 2,18 \text{ aJ/e}$ (attojulio/electrón) y n el número cuántico principal correspondiente a la órbita. De acuerdo con esta fórmula la energía sólo puede tomar una serie de valores negativos que indican que el electrón está ligado al núcleo.

Estos valores de la energía están representados en la Figura 3.3 y constituyen los llamados niveles de energía del electrón en el átomo de hidrógeno. Reemplazando en (1) n por el número 1, obtenemos $E_1 = -K$ que es el valor de la energía del electrón en la primera órbita. Para $n = 2$, obtenemos $E_2 = -K/4$; para $n = 3$, es $E_3 = -K/9$.

A medida que crece el valor de n , aumenta el radio de la órbita y la energía (E_n) toma valores cada vez menos negativos, (aproximándose a 0), y la separación entre los niveles de energía es cada vez menor.

El electrón se encuentra normalmente en la primera órbita ($n = 1$), que corresponde al nivel de menor energía (E_1) y se denomina nivel fundamental. Decimos que el átomo se halla en su **estado fundamental**. Los otros niveles de mayor energía E_2, E_3, \dots , que corresponden a órbitas superiores ($n = 2; 3; \dots$), reciben el nombre de niveles excitados. Estas órbitas pueden ser ocupadas eventualmente por el electrón cuando recibe algún estímulo externo (como por ejemplo luz, o calor) que logra aumentarle su energía. Cuando el átomo se halla en este estado, decimos que está en **estado excitado**.

Para explicar la ubicación de las líneas espectrales observadas en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno, Bohr debió recurrir a un segundo postulado referido a la emisión o absorción de energía:

El electrón sólo gana o pierde energía, cuando "salta" de una órbita permitida a otra, absorbiendo o emitiendo un fotón. La energía del fotón ($h\nu$) es igual a la diferencia entre las energías del electrón en los estados inicial (E_i) y final (E_f):

$$h\nu = E_i - E_f \quad (2)$$

Donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la onda asociada al fotón, que es propia del salto electrónico.

Cuando el átomo recibe un estímulo externo el electrón absorbe energía, pasando de la primera órbita a una superior. Cuando desaparece el estímulo pierde energía y cae espontáneamente a una órbita más cercana al núcleo, emitiendo un fotón luminoso de energía $h\nu$.

POSTULADO 2

Dado que el electrón pasa de una órbita de mayor energía a una de menor energía, E_i es mayor que E_f . Este proceso es de **emisión** y puede visualizarse en la Figura 3.4.

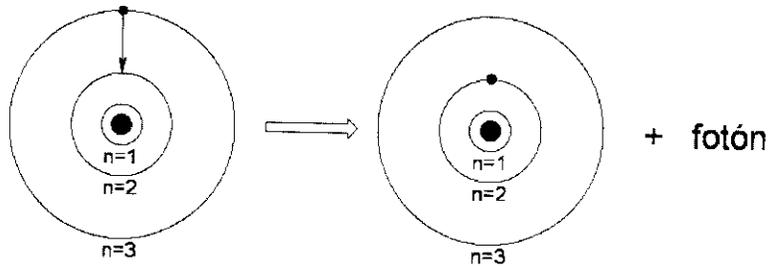


Figura 3.4: Salto de un electrón desde la tercera órbita hasta la segunda, emitiendo un fotón de energía $h\nu = E_3 - E_2$

Según Bohr, en cada transición electrónica se emite un fotón de longitud de onda determinada, que origina una línea del espectro de emisión del átomo de hidrógeno.

La longitud de onda asociada al fotón emitido, puede determinarse teniendo en cuenta que $v = c / \lambda$, y reemplazando en la ecuación (2) resulta: $h c / \lambda = E_i - E_f$.

Si despejamos se obtiene:

$$\lambda = h c / (E_i - E_f)$$

Mediante esta fórmula, Bohr calculó las longitudes de onda de los fotones emitidos en las transiciones electrónicas, comprobando que coincidían con las obtenidas experimentalmente para el espectro del átomo de hidrógeno. De esta manera, mediante su modelo, pudo explicar satisfactoriamente las líneas que aparecen en dicho espectro.

En el apéndice de este capítulo se explica el espectro del átomo de hidrógeno.

4. EL MODELO ACTUAL

A pesar del éxito inicial del modelo de Bohr, fue insuficiente para explicar nuevos hechos experimentales. Una de las principales objeciones fue que sólo explicaba el espectro de emisión del átomo de hidrógeno y no los de los otros átomos. No obstante, el modelo de Bohr constituyó la base que permitió desarrollar la teoría atómica moderna.

Mediante la teoría fotónica, Einstein puso de manifiesto la naturaleza dual de la luz, asignándole a una partícula como el fotón una longitud de onda asociada a su movimiento. De esta manera establece el comportamiento del fotón como partícula y onda simultáneamente.

En 1924, el francés Louis De Broglie, supuso que este doble comportamiento no era una característica exclusiva de los fotones, sino de cualquier partícula material y enunció:

Toda partícula material (en movimiento) posee simultáneamente propiedades ondulatorias.

Estas ondas asociadas a cualquier partícula en movimiento se denominan **ondas de materia**. En realidad, las propiedades ondulatorias de la materia no las observamos en la vida cotidiana,

**NATURALEZA ONDULATORIA
DE LA MATERIA**

PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE



porque sólo se ponen de manifiesto en partículas subatómicas, como los electrones.

La afirmación de De Broglie fue confirmada experimentalmente en 1927 al observarse que los electrones pueden comportarse realmente como si fueran ondas (fenómeno de difracción).

El movimiento de las macropartículas, como por ejemplo una bola de billar, puede describirse por las leyes de la mecánica clásica de Newton. Pero esto no es así en el mundo atómico. De acuerdo con De Broglie, debemos convenir que los electrones no son partículas en el sentido clásico, como una piedra o una bola de billar.

Siempre que efectuamos una medición se produce una interacción con el objeto a medir, provocando algún cambio en la magnitud medida. Por ejemplo, cuando medimos la temperatura de un cuerpo, o la presión de un neumático, introducimos un ligero cambio en la observación. El termómetro absorbe calor modificando ligeramente la temperatura del cuerpo y el manómetro requiere el escape de algo de aire, disminuyendo la presión del neumático por el sólo hecho de medirla. Sin embargo, estos cambios son tan pequeños que son despreciables frente a la magnitud medida.

Se puede describir el movimiento de una bola de billar o de un automóvil, determinando al mismo tiempo la posición y la velocidad con una exactitud satisfactoria. ¿Pero qué sucede en el ámbito subatómico, como en el caso de los electrones? No hay un instrumento de medida más pequeño que el electrón y por lo tanto, cualquier medición sobre éste estaría afectada en forma significativa impidiendo su determinación exacta. Sería como si quisiéramos medir la temperatura de una gota de agua con un termómetro. Por pequeño que fuese su bulbo, modificaría la temperatura de la gota.

Si pudiéramos determinar la posición de un electrón, nada sabríamos acerca de su velocidad. Por otra parte, si lográramos medir su velocidad, no podríamos fijar su posición. En resumen, es imposible determinar con exactitud ambas magnitudes al mismo tiempo. Estas ideas rondaban en la cabeza del científico alemán Werner Heisenberg, quien en 1927 enunció el principio de incertidumbre:

Es imposible conocer simultáneamente y con precisión absoluta, la posición y la velocidad de una micropartícula.

En otras palabras, cuanto mayor sea la exactitud con que se determina la posición de un electrón, tanto menor será la exactitud con la que podrá medirse su velocidad y viceversa. Esto significa que no se puede describir su movimiento, a diferencia de lo que ocurre con la bola de billar.

El principio de incertidumbre impone otra limitación: hay que descartar la idea del movimiento de los electrones en trayectorias definidas con una velocidad determinada, como proponía el modelo de Bohr. Esta idea es reemplazada por el concepto de probabilidad de encontrar el electrón en una región determinada del espacio, alrededor del núcleo atómico.

La mecánica cuántica

Era necesario encontrar un nuevo modelo para describir el comportamiento de una micropartícula como el electrón, que a su vez tuviera en cuenta sus características ondulatorias. Esto llevó al físico austriaco Erwin Schrödinger, en 1926, a plantear una ecuación matemática muy compleja denominada **función de onda**. Su resolución brinda una información muy valiosa respecto de la probabilidad de encontrar al electrón en una pequeña región del espacio. Así surgió una nueva teoría para explicar los fenómenos que se producen en el mundo atómico: la **mecánica cuántica**. Esta teoría constituye el modelo más actualizado sobre la estructura del átomo.

Aplicaremos los principios de la mecánica cuántica al átomo de hidrógeno por ser el sistema atómico más simple, ya que sólo está formado por un protón y un electrón. La resolución de la ecuación de ondas, aún en este caso, es sumamente compleja. Por ello, sólo comentaremos los resultados que consideramos más importantes para nuestro estudio. Éstos son:

- Para la resolución de la ecuación de ondas es necesario introducir tres números enteros denominados **números cuánticos**, que se simbolizan con letras, de la siguiente manera:

n: número cuántico principal
l: número cuántico azimutal
m_l: número cuántico magnético

- Estos números sólo pueden tomar ciertos valores:

n puede ser cualquier número natural:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

l puede tomar cualquier valor desde 0 hasta n-1

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

m_l puede variar desde -l hasta +l (incluyendo el 0).

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

- Los valores que puede tomar **l** dependen del valor de **n** y los de **m_l** a su vez, dependen del de **l**.

Además, hay un cuarto número, denominado número cuántico de espín (**m_s**), que si bien no surge de la resolución de la ecuación de ondas, es indispensable para describir el estado de los electrones de átomos polielectrónicos. El número cuántico de espín sólo puede tomar estos dos valores:

$$m_s = \frac{1}{2} \text{ y } -\frac{1}{2}$$

- Al resolver la ecuación de ondas se obtiene que la energía total del electrón del átomo de hidrógeno sólo puede tomar los siguientes valores:

$$E_n = -K/n^2$$

1_ Sobre los números cuánticos

2_ Sobre la energía

Donde n es el número cuántico principal y K una constante que depende de la carga y la masa del electrón. Cabe señalar que Bohr llegó a esta misma expresión mediante suposiciones arbitrarias, mientras que la mecánica cuántica la obtiene naturalmente como resultado de la resolución de la ecuación de ondas. Sin embargo, el aporte de Bohr en cuanto a la absorción o emisión de energía entre niveles, permanece inalterado en la mecánica cuántica.

3_ Sobre los estados cuánticos

- Cada combinación de los tres números cuánticos n , l , y m_l caracteriza un estado cuántico del electrón en el átomo de hidrógeno.
- La función de onda que caracteriza al estado cuántico de un electrón en un átomo se denomina **orbital atómico**.

Los números cuánticos n y m_l se indican mediante números, mientras que el número cuántico l , se simboliza con letras, según:

valor de l	0	1	2	3	4	5
letra	s	p	d	f	g	h

Esto significa que el valor $l = 0$ se indica con la letra s; $l = 1$ con la letra p, $l = 2$ con la letra d y así sucesivamente.

Puesto que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, supondremos que el núcleo del átomo de hidrógeno está inmóvil y que el electrón se mueve a su alrededor.

De acuerdo con el principio de incertidumbre no es posible describir la trayectoria del electrón. Debemos conformarnos con determinar la probabilidad de encontrarlo en cualquier región del espacio que rodea al núcleo. Cada punto de la Figura 3.5 representa la probabilidad de encontrar a un electrón en un orbital s; al conjunto de todos esos puntos lo denominamos **nube electrónica**.

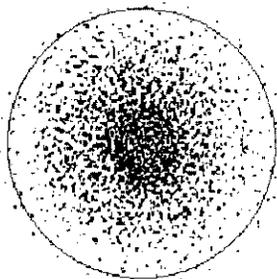
Las zonas donde hay mayor densidad de puntos corresponden a aquellas donde la probabilidad de encontrar al electrón es grande y las de menor densidad, a las zonas de baja probabilidad. En su conjunto, esta distribución de puntos forma una silueta regular semejante a una nube, con zonas de diferente densidad.

La mecánica cuántica nos dice que el electrón puede encontrarse en cualquier región del espacio que rodea al núcleo, aunque la probabilidad de encontrarlo es distinta en un lugar que en otro.

Consideremos que esta probabilidad es del 95%. De esta forma, la mayor parte de la nube electrónica (el 95%), queda encerrada por una superficie de forma geométrica determinada. Debemos tener en cuenta que no se puede tomar el 100% de probabilidad, porque correspondería a todo el espacio y en consecuencia no tendríamos una forma determinada para la nube electrónica.



Figura 3.5: nube electrónica



La nube electrónica encerrada por el orbital 1s

Los orbitales se designan mediante el número n y la letra correspondiente al l , sin tener en cuenta el número m_l . Así por ejemplo, a la combinación $n = 1; l = 0$ le corresponde el orbital $1s$. A la combinación $n = 2; l = 1$, cualquiera sea el valor de m_l , le corresponde un orbital $2p$.

En la Tabla 3.1 mostramos cómo se designan los distintos orbitales, correspondientes a las posibles combinaciones de los números cuánticos.

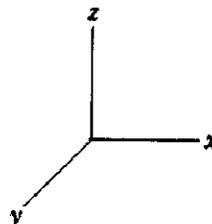
números cuánticos			orbital
n	l	m_l	
1	0	0	$1s$
2	0	0	$2s$
2	1	0	$2p$
2	1	1	$2p$
2	1	-1	$2p$
3	0	0	$3s$
3	1	0	$3p$
3	1	1	$3p$
3	1	-1	$3p$
3	2	0	$3d$
3	2	1	$3d$
3	2	-1	$3d$
3	2	2	$3d$
3	2	-2	$3d$

Tabla 3.1: Nombres de los orbitales según las combinaciones de los números cuánticos

En la última columna de la Tabla 3.1, podemos notar que para cada valor de n hay un único orbital de tipo s , tres orbitales de tipo p y cinco orbitales d . La diferencia se debe a los distintos valores que puede tomar m_l en cada caso.

De acuerdo con las ideas precedentes, supondremos que el electrón del átomo de hidrógeno está descrito por un orbital atómico, en movimiento y con energía determinada. Pero, ¿cuál es la forma de las nubes electrónicas?, ¿son todas iguales? Para responder estas preguntas la mecánica cuántica se basa en la resolución de la ecuación de ondas. Nosotros nos limitaremos a interpretar los resultados.

Comenzaremos por describir la forma que tienen dichas nubes del átomo de hidrógeno. Puesto que la nube electrónica ocupa un lugar en el espacio alrededor del núcleo atómico, su forma se representa en el espacio tridimensional. Para ello se utilizan tres ejes de coordenadas, perpendiculares entre sí, denominados x , y , z .



Como hemos visto, hay distintos tipos de orbitales que se designan según el valor del número cuántico l , con las letras **s, p, d, f,...**

Las nubes de todos los orbitales **s** tienen forma esférica y sólo difieren en su tamaño.

Las nubes de los orbitales **p** son muy diferentes a la de los **s**. Hay tres orbitales de tipo **p**, cuyas nubes tienen la forma de dos lóbulos esféricos enfrentados y separados entre sí.

Las nubes de los orbitales **d** son más complicadas de representar. Hay cinco orbitales **d** con formas diferentes.

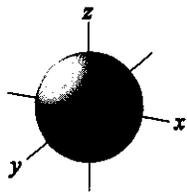
Los orbitales y los números cuánticos

Dado que los números cuánticos n , l y m_l caracterizan completamente un orbital atómico, analizaremos a continuación cada uno de ellos para el átomo de hidrógeno.

a) Número cuántico principal (n)

Recordando que la energía total del electrón del átomo de hidrógeno viene dada por la expresión $E_n = -K/n^2$, observamos que depende únicamente del valor de n . Luego, **en el átomo de hidrógeno, cuando el electrón se halla en orbitales caracterizados por el mismo valor de n , tiene el mismo nivel energético**. Por ejemplo, los electrones de los orbitales **2s** y **2p** tienen la misma energía. Lo mismo ocurre con los de los **3s, 3p** y **3d**, como se muestra en la Figura 3.6. Esto es válido sólo para el átomo de hidrógeno, pues, como veremos más adelante, para los átomos con más de un electrón la energía no depende únicamente del valor de n , sino también de l .

Por otra parte, n también está vinculado con la distancia promedio a la cual está el electrón respecto del núcleo. A un mayor valor de n le corresponde un mayor tamaño del orbital. Por ejemplo, la nube del orbital **3s** es de mayor tamaño que la del **2s** y que la del **1s**; la nube del **3p** es de mayor tamaño que la del **2p**.



orbital s



orbital 1s



orbital 2s



orbital 3s

En síntesis, decimos:

El número cuántico principal n caracteriza el nivel energético del electrón del átomo de hidrógeno y el tamaño del orbital atómico en que se halla.

b) Número cuántico azimutal (l)

Este número está relacionado con el movimiento del electrón alrededor del núcleo y determina la forma del orbital y de su nube electrónica.

La forma del orbital está caracterizada por el número cuántico l .

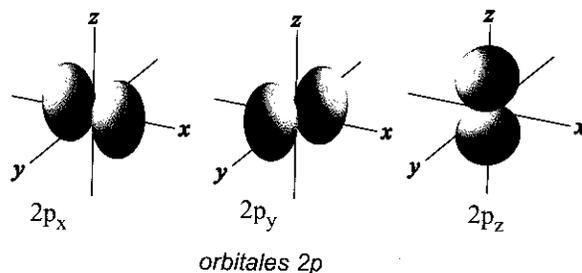
Como hemos visto, las nubes de los orbitales **s** ($l = 0$) son todas de forma esférica, las de

los orbitales p ($l = 1$) tienen la forma de dos lóbulos esféricos separados entre sí y las de los orbitales d ($l = 2$) son más complejas.

c) Número cuántico magnético (m_l)

El número cuántico magnético m_l puede tomar $2l + 1$ valores. En la Tabla 3.1, podemos observar que estos $2l + 1$ valores corresponden a la cantidad de orbitales posibles.

- Para $l = 0$, (orbitales s) m_l toma un único valor (0), que nos indica que hay un solo orbital de tipo s , cuya orientación en el espacio es única. Como los orbitales s son esféricos, es claro que su forma es independiente de la posición que tengan en el espacio.
- Cuando l vale 1 (orbitales p), m_l tiene tres valores (-1, 0 y 1) que corresponden a tres orbitales p . Estos orbitales tienen la forma descrita y pueden combinarse para que se orienten sobre los tres ejes de coordenadas cartesianas, designándose los: $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$.



- Para $l = 2$ (orbitales d) n vale 3 y m_l toma 5 valores (-2, -1, 0, 1, 2) que corresponden a los cinco orbitales d . Cuatro de ellos tienen la misma forma y distinta orientación en el espacio, mientras que el quinto tiene otra forma.

El número cuántico magnético m_l determina la cantidad de orbitales de cada clase.

Finalmente, concluimos que los tres números cuánticos describen completamente un orbital atómico, a través de la energía, forma y orientación en el espacio.

d) Número cuántico de espín (m_s)

En 1925 Goudsmit y Uhlenbeck atribuyeron la aparición de líneas desdobladas en el espectro del átomo de hidrógeno a una característica intrínseca del electrón. En su momento, supusieron que el electrón debía tener un movimiento de rotación alrededor de su propio eje denominado espín, independiente de su movimiento de traslación. Para describir este supuesto movimiento introdujeron un cuarto número cuántico, denominado **número cuántico de espín (m_s)**.

En 1928, el inglés P. Dirac, apoyado en la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad confirmó esta hipótesis, encontrando que el número cuántico de spin sólo puede tomar dos valores: $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

De todo lo expuesto, concluimos que para caracterizar completamente el electrón en el átomo de hidrógeno es necesario conocer los valores de sus cuatro números cuánticos: n , l , m_l , y m_s .

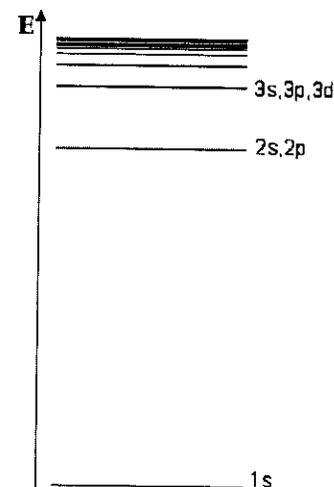


Figura 3.6: Energía del electrón en los orbitales del átomo de hidrógeno

5. LOS ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Atracciones y repulsiones

La mecánica cuántica ofrece una descripción completa y coherente de los hechos experimentales para sistemas simples monoeléctricos, como el átomo de hidrógeno. Sin embargo, esto no es así para sistemas más complejos, como los átomos que tienen dos o más electrones (**átomos polieletrónicos**). En estos átomos, cada electrón se mueve en un campo generado por el núcleo y también por los otros electrones del sistema. Aquí debemos considerar las fuerzas de atracción electrón - núcleo y además las fuerzas de repulsión electrón - electrones. La resolución de la ecuación de ondas para estos sistemas es imposible, y sólo se han obtenido soluciones aproximadas.

El modelo satisfactorio más simple para los átomos polieletrónicos es el de Hartree-Fock, cuyos postulados más importantes son:

- *Los electrones individuales, no pueden considerarse como sistemas aislados, ya que interactúan con el núcleo y con los restantes electrones.*
- *El estado de un electrón en el campo del núcleo y de los demás electrones, está descrito por su función de onda. A ésta, también se la denomina orbital atómico.*
- *La energía de cada electrón suele denominarse **energía orbital** (ϵ).*
- *La nube electrónica total del átomo se considera resultante de la superposición de las nubes de cada electrón.*
- *La energía total del átomo es aproximadamente la suma de las energías ϵ de los electrones, menos las energías de repulsión entre ellos.*

Según este modelo, el comportamiento de los electrones en los átomos polieletrónicos puede describirse aproximadamente en forma semejante al del átomo de hidrógeno.

Asumiremos que el estado cuántico de cada electrón de un átomo complejo, puede describirse mediante el conjunto de sus cuatro números cuánticos n , l , m_l y m_s , que pueden tomar los mismos valores que en el átomo de hidrógeno.

El análisis de los espectros de emisión atómicos revela que, cuanto más electrones posee un átomo, mayor es el número de líneas que aparecen en su espectro. Es decir, en los átomos polieletrónicos el número de saltos electrónicos debe ser mayor que en el átomo de hidrógeno.

Esto sugiere que para los electrones de estos átomos deben existir más niveles de energía permitidos que en el átomo de hidrógeno.

Debido a las interacciones entre los electrones, y la de ellos con el núcleo, resulta que la energía de un electrón en un nivel caracterizado por su número cuántico principal n , depende también de su número cuántico l . Es decir, la energía de los electrones de los átomos polielectrónicos (energía orbital) es función de n y de l .

Como para cada valor de n hay n valores de l ($0, 1, 2, \dots, n-1$), podemos considerar que cada nivel principal (caracterizado por n) se divide en n subniveles caracterizados por n y l . Así, para $n = 1$, hay un único subnivel correspondiente al orbital $1s$, para $n = 2$, hay dos subniveles que corresponden a los orbitales $2s$ y $2p$ y así sucesivamente.

Para un mismo valor de n , la energía electrónica aumenta conforme lo hace l

Por ejemplo, un electrón del orbital $3p$ ($n = 3, l = 1$), tiene mayor energía que uno del $3s$ ($n = 3, l = 0$).

Cuando un electrón está caracterizado por n y l decimos que está en el nivel n y subnivel l .

Los electrones que se hallan en orbitales de un mismo subnivel tienen la misma energía. Por ejemplo, los electrones de los tres orbitales $2p$, tienen la misma energía. Lo mismo ocurre con los electrones de los cinco orbitales d y con los de los siete orbitales f .

Para definir completamente el estado de un electrón en un átomo polielectrónico es necesario dar sus cuatro números cuánticos:

Número cuántico principal n

- Sólo puede tomar valores enteros positivos: $1, 2, 3, \dots$
- Está relacionado con el tamaño de la nube electrónica y la energía orbital.
- Todos los electrones de un átomo con el mismo valor de n pertenecen al mismo nivel.

Número cuántico azimutal l

- Puede tomar solamente los valores entre 0 y $n - 1$.
- La forma geométrica del orbital está determinada por el número l .
- Todos los electrones de un átomo con el mismo valor de l pertenecen al mismo subnivel.

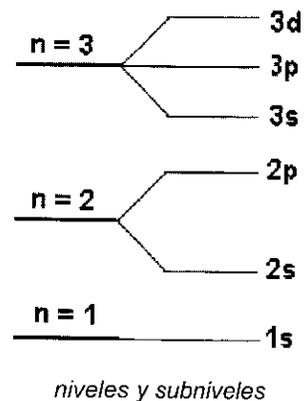
Número cuántico magnético m_l

- Sólo puede tomar valores enteros entre $-l$ y $+l$.
- Determina el número de orbitales que hay en un subnivel ($2l+1$).
- La orientación de los orbitales en un subnivel depende del número m_l .

Número cuántico de espín m_s

- Puede tomar los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$

NIVELES Y SUBNIVELES



Configuraciones electrónicas

A continuación veremos cómo se distribuyen los electrones en los átomos polielectrónicos.

La configuración electrónica de un átomo es una lista que indica el estado de cada uno de los electrones.

El estado fundamental del átomo es el de menor energía posible, de modo que cualquier otro estado tendrá mayor energía y decimos que es un estado excitado.

Para establecer la configuración electrónica (C.E.) de un átomo es necesario indicar los cuatro números cuánticos (n , l , m_l y m_s) de cada uno de sus electrones. Para ello, seguiremos el método de construcción ordenada, conocido por la palabra alemana *aufbau*, que significa construcción o desarrollo.

El procedimiento consiste en utilizar un conjunto de orbitales análogos a los del átomo de hidrógeno, de acuerdo con las tres reglas siguientes:

1) Mínima energía de un átomo

Para escribir la configuración electrónica de un átomo polielectrónico, los orbitales utilizados para describir su **estado fundamental** deben ser tales que la energía del átomo en su conjunto (total) sea mínima.

En el estado fundamental del átomo, los estados electrónicos corresponden a los orbitales que hacen mínima a la energía total

Según esta regla, la configuración electrónica resultante de cada átomo es la que le da la menor energía y por lo tanto mayor estabilidad.

Mediante el análisis de los espectros atómicos se han confeccionado tablas, donde figuran las configuraciones electrónicas de los átomos de los distintos elementos. No obstante, cuando no se dispone de estas tablas, es posible establecer (aproximadamente) las C.E. mediante una regla mnemotécnica, basada en resultados experimentales, llamada **regla de la diagonal**. Consiste en ubicar los orbitales de un mismo tipo en columna y en orden creciente del número cuántico n , como se muestra en la Figura 3.7. El orden en que los electrones de un átomo van “ocupando” los orbitales es el indicado por las flechas diagonales, comenzando desde arriba hacia abajo. Es decir, los orbitales se van “ocupando” según: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, etc. Esta regla presenta excepciones, como en el caso del cromo ($Z = 24$), el cobre ($Z = 29$), la plata ($Z = 47$) y el oro ($Z = 79$).

Es importante señalar que esta regla sólo indica el orden en que se van “ocupando” los orbitales de un átomo polielectrónico, pero no establece el orden de energía orbital creciente.

MÍNIMA ENERGÍA

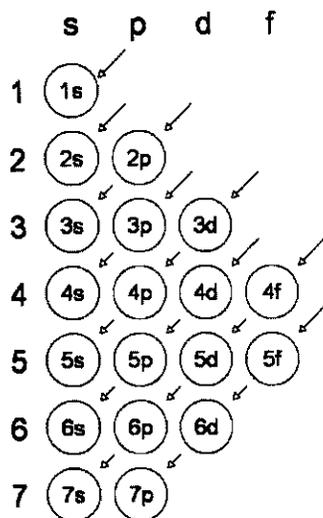


Figura 3.7: Regla de la diagonal

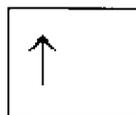
En un átomo, no pueden existir dos electrones con los mismos valores de sus cuatro números cuánticos

PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

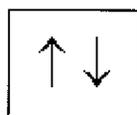
2) Principio de exclusión (Pauli)

En 1925, el físico austríaco Wolfgang Pauli, mediante el estudio de los espectros atómicos, estableció un principio que limita el número de electrones que pueden ser descritos por un mismo orbital.

Dado que un orbital está caracterizado por los números cuánticos n , l , y m_l , un electrón en un dado orbital tiene estos tres números iguales. En consecuencia, dos electrones en ese orbital deberán diferir en el restante número cuántico (el de espín). Esto puede visualizarse en esquemas donde se simbolizan los electrones mediante flechas, donde las flechas que apuntan en el mismo sentido corresponden a iguales números de espín.



un electrón en un orbital



dos electrones en un orbital

El principio de exclusión también nos permite calcular el número máximo de electrones que puede haber en cada tipo de orbital (s, p, d, f, ...). Dado que por cada valor de l , hay $2l + 1$ orbitales, cada uno de ellos con a lo sumo 2 electrones, hay como máximo $2(2l + 1)$ electrones, como se muestra en el siguiente cuadro.

Tipo de orbital	Valor de l	Nº de orbitales	Nº máx. de electrones
s	0	1	2
p	1	3	6
d	2	5	10
f	3	7	14

En la Tabla 3.2 se detallan las combinaciones de los números cuánticos y el número máximo de electrones en los orbitales, para los cuatro primeros niveles. El número total de orbitales correspondiente a cada nivel es igual a n^2 , donde n es el número cuántico principal.

n	l	orbital	m_l	m_s	n° de orbitales (2l+1)	n° máximo de electrones 2(2l+1)	n° máximo de electrones en el nivel (2n²)
1	0	1s	0	$\pm 1/2$	1	2	2
2	0	2s	0	$\pm 1/2$	1	2	8
	1	2p	1	$\pm 1/2$	3	6	
			0	$\pm 1/2$			
-1			$\pm 1/2$				
3	0	3s	0	$\pm 1/2$	1	2	18
	1	3p	1	$\pm 1/2$	3	6	
			0	$\pm 1/2$			
			-1	$\pm 1/2$			
	2	3d	2	$\pm 1/2$	5	10	
			1	$\pm 1/2$			
			0	$\pm 1/2$			
-1			$\pm 1/2$				
-2			$\pm 1/2$				
4	0	4s	0	$\pm 1/2$	1	2	32
	1	4p	1	$\pm 1/2$	3	6	
			0	$\pm 1/2$			
			-1	$\pm 1/2$			
	2	4d	2	$\pm 1/2$	5	10	
			1	$\pm 1/2$			
			0	$\pm 1/2$			
			-1	$\pm 1/2$			
			-2	$\pm 1/2$			
	3	4f	3	$\pm 1/2$	7	14	
			2	$\pm 1/2$			
			1	$\pm 1/2$			
			0	$\pm 1/2$			
-1			$\pm 1/2$				
-2			$\pm 1/2$				
-3			$\pm 1/2$				

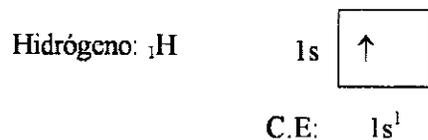
Tabla 3.2: Números cuánticos, número de orbitales y número máximo de electrones para los cuatro primeros niveles

Siguiendo las reglas precedentes, estamos en condiciones de establecer las configuraciones electrónicas de los átomos de los distintos elementos. Para ello, utilizaremos la notación: nl^x , donde n es el número cuántico principal, l el número cuántico secundario expresado por la letra equivalente s, p, d, f, etc. y x el número de electrones que contiene el orbital correspondiente. Por ejemplo, la notación $1s^1$ indica que hay un sólo electrón ubicado en el orbital $1s$; la notación $2p^3$ significa que hay tres electrones ubicados en el orbital $2p$, etc.

A continuación mostraremos cómo se van ubicando los electrones uno por uno en los distintos orbitales, mediante los diagramas de cajas. Además, escribiremos las C.E. respectivas.

Comenzaremos por el átomo de **hidrógeno** ($Z = 1$) que contiene un único electrón para luego seguir progresivamente, por los átomos que contienen un electrón más que el anterior. Es decir, en orden creciente de los números atómicos.

De acuerdo con la regla de la diagonal, el único electrón del átomo de hidrógeno se ubica en el orbital $1s$, quedando los restantes orbitales vacíos.



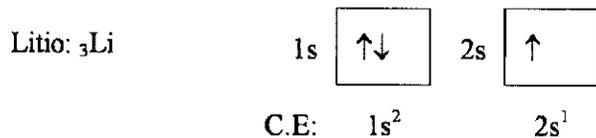
La C.E. $1s^1$ significa que hay un electrón en el orbital $1s$.

El átomo que sigue es el de **helio** ($Z = 2$) que tiene dos electrones. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, el segundo electrón también se ubica en el orbital $1s$ y con distinto número cuántico de spin.



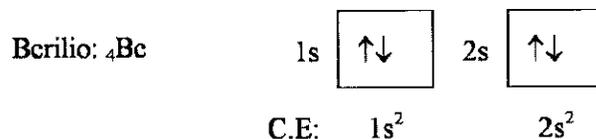
La C.E. $1s^2$ significa que hay dos electrones en el orbital $1s$.

El átomo de **litio** ($Z = 3$) es el siguiente con tres electrones. Como el orbital $1s$ ya está completo con dos electrones, el tercer electrón se ubica, según la regla de la diagonal, en el orbital $2s$ comenzando a llenar el segundo nivel.

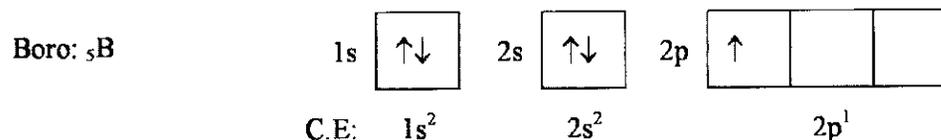


Aquí podemos observar que el átomo de litio tiene un electrón desapareado en el orbital $2s$. La C.E. $1s^2 2s^1$ indica que hay dos electrones en el orbital $1s$ y un electrón en el $2s$.

Seguimos con el **berilio** ($Z = 4$) cuyo cuarto electrón completa el orbital $2s$, con distinto número de spin.



El átomo de **boro** ($Z = 5$) que es el que sigue, siguiendo la regla de la diagonal, ubica su quinto electrón, en un orbital $2p$ del segundo nivel.



Ahora bien, el elemento que sigue es el **carbono** ($Z = 6$), por lo que debemos ubicar 6 electrones. El sexto electrón debe ubicarse en uno de los tres orbitales $2p$. ¿Completará el orbital $2p$ que ya contiene un electrón, u ocupará uno de los orbitales $2p$ que aún está vacío? Para responder estas preguntas necesitamos una tercera regla.

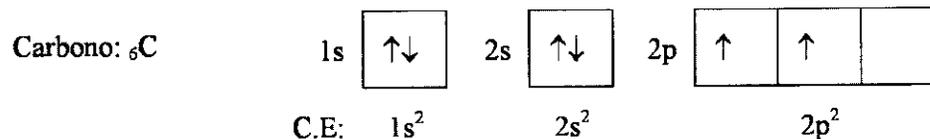
3) La regla de Hund

Esta regla indica cómo se van ubicando los electrones en los distintos orbitales de la misma energía.

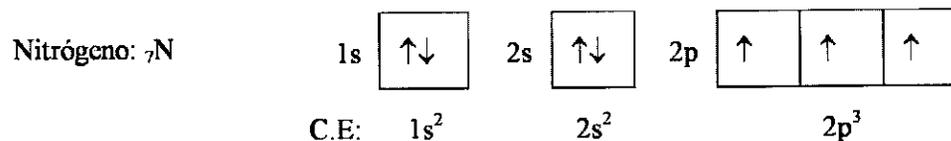
REGLA DE HUND

Cuando hay orbitales con la misma energía, los electrones los ocupan inicialmente de forma desapareada

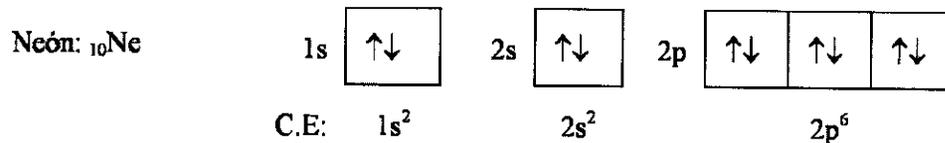
Esta situación sólo se puede dar cuando hay varios orbitales del mismo tipo como en los p , d , ó f (no en los orbitales s). De acuerdo con esta regla, el sexto electrón del átomo de carbono se ubicará en uno de los orbitales $2p$ libres y con el mismo spin que el electrón anterior, quedando ambos electrones desapareados.



El siguiente elemento es el **nitrógeno** ($Z=7$), cuyo último electrón ocupará el último orbital $2p$ vacante, con el mismo sentido de espín. El átomo de nitrógeno tiene los tres electrones de los orbitales $2p$ desapareados.

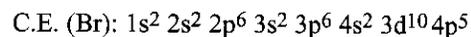


Los electrones de los átomos que siguen van llenando el orbital 2p con su número de spin opuesto, hasta llegar al **neón** ($Z = 10$), que completa el orbital 2p con 6 electrones.

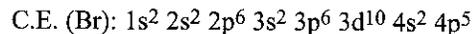


Como podemos observar, la C.E. del **neón** es: $1s^2 2s^2 2p^6$, es decir, se han completado todos los orbitales del segundo nivel con 8 electrones: 2 en el orbital 2s y 6 en el 2p. Esto sucede cada vez que llegamos a la configuración de un gas noble.

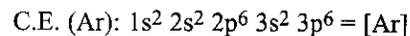
De esta manera, siguiendo las reglas mencionadas, se pueden escribir las C.E. de los demás elementos, teniendo en cuenta que los orbitales **s** pueden albergar como máximo 2 electrones, los orbitales **p** 6 electrones, los **d** 10 electrones y los **f** hasta 14 electrones. Por ejemplo, el **bromo** ($Z = 35$) tiene 35 electrones. Para escribir su C.E., se van caracterizando a los electrones siguiendo la regla de la diagonal, hasta llegar a 35. Luego, la C.E. del bromo es:



En orden creciente de energía orbital, la configuración resulta:



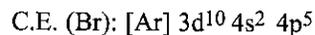
A medida que aumenta el número atómico del elemento, crece el número de electrones y la escritura de la C.E. se hace cada vez más extensa. Para simplificar la notación, suele escribirse la C.E. del gas noble precedente mediante su símbolo encerrado entre corchetes. Por ejemplo, el gas noble que precede al bromo en la Tabla Periódica es el **argón** ($Z = 18$), cuya configuración electrónica es:



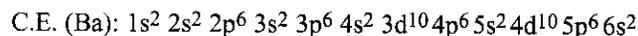
y reemplazando en la C.E. del bromo, obtenemos:



En orden creciente de energía orbital:

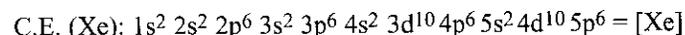


Análogamente, la C.E. del **bario** ($Z = 56$) es:

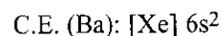


Cap. 4

La C.E. del gas noble anterior, que es el **xenón** ($Z = 54$) es:



Reemplazando obtenemos:



Este procedimiento puede aplicarse para escribir la C.E. de cualquier elemento en forma simplificada.

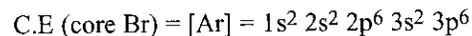
Configuración electrónica externa

Como veremos más adelante, hay una estrecha relación entre las propiedades químicas de un elemento y su configuración electrónica. En particular, los electrones más alejados del núcleo juegan un papel esencial en los procesos químicos, mientras que los de niveles interiores usualmente no intervienen. Por ello, es conveniente distinguir los electrones que están situados en los niveles internos, de los que pertenecen a los niveles más externos aún incompletos.

El conjunto del núcleo y los electrones que forman parte de los niveles internos, se denomina "**core**" (carozo) del átomo o centro atómico. Es decir:

$$\text{core} = \text{núcleo} + \text{electrones de niveles internos}$$

Los electrones del core de un átomo de un elemento, son los mismos que los del gas noble que le precede en la Tabla Periódica. Luego, la C.E. del core de un elemento, es la misma que la del gas noble anterior. Por ejemplo, la C.E. del core del bromo es la misma que la del argón, que es el gas noble precedente. Entonces, la C.E. del core del bromo es:



La configuración electrónica de los electrones pertenecientes a los niveles más externos (fuera del core), constituye la **configuración electrónica externa (C.E.E.)** de un elemento.

Como regla para determinar la C.E.E. de un elemento, se escribe su C.E. en forma simplificada y luego se omite la C.E. del core y los orbitales d o f que están completos, con 10 y 14 electrones respectivamente.

Por ejemplo, para el bromo:

- La C.E. del bromo en forma simplificada es: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$
 - Se omite la C.E. del core y resulta: $4s^2 3d^{10} 4p^5$
 - Se omiten los orbitales d o f intermedios completos, en este caso el d^{10} , obteniendo: $4s^2 4p^5$
- Luego, la C.E.E. del bromo es: $4s^2 4p^5$.

En la tabla siguiente se muestran varios ejemplos.

Elemento	Z	C.E. simplificada	C.E. del core	C.E.E.
potasio (K)	19	[Ar] 4s ¹	[Ar]	4s ¹
titanio (Ti)	22	[Ar] 4s ² 3d ²	[Ar]	4s ² 3d ²
bromo (Br)	35	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	[Ar]	4s ² 4p ⁵
xenón (Xe)	54	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	[Kr]	5s ² 5p ⁶
bismuto (Bi)	83	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	[Xe]	6s ² 6p ³

El modelo de Bohr postuló la existencia de órbitas circulares, en las cuales los electrones poseen energías características. Permitió explicar los espectros del átomo de hidrógeno, pero falló para el caso de átomos polieléctricos.

El modelo actual se basa en la mecánica cuántica, en la cual el estado cuántico de un electrón se describe por medio de una función matemática denominada función de onda. Según este modelo, no se puede determinar la posición del electrón en el átomo, y, basándose en la resolución de la ecuación de ondas, se puede únicamente representar la probabilidad de hallar al electrón en una zona del espacio (nube electrónica).

Un orbital atómico tiene una energía característica y una distribución particular de la nube electrónica, y se caracteriza por el valor de sus números cuánticos (n, l, m_l y s).

El conjunto de orbitales que tienen el mismo valor de n se denomina capa o nivel electrónico, y cada nivel electrónico está dividido en subniveles. En los átomos polieletrónicos, la energía depende tanto del nivel como del subnivel; dependiendo del nivel, existen distintos subniveles.

RESUMIENDO

nivel	subnivel	número de orbitales	número máximo de electrones
n = 1	1 (1 s)	1	2
n = 2	2 (2 s, 2 p)	4	8
n = 3	3 (3 s, 3 p, 3 d)	9	18
n = 4	4 (4 s, 4 p, 4 d, 4 f)	16	32

EJERCICIOS

- 1_ Dadas las siguientes afirmaciones indicar si son correctas o incorrectas.
- Cuando el electrón de un átomo de hidrógeno “cae” desde el tercer nivel energético al primero:
 - emite una radiación cuya longitud de onda es mayor que si “cae” desde el segundo nivel al primero.
 - emite un fotón cuya energía es $2h\nu$.
 - Cuando el electrón gira en la tercera órbita cede más energía que cuando gira en la primera.
- 2_ Construir un gráfico indicando todas las transiciones posibles correspondientes a las líneas espectrales del átomo de hidrógeno, si los electrones ocupan los cinco primeros niveles excitados.
- 3_ Escribir las configuraciones electrónicas y las C.E.E. de los átomos de los siguientes elementos:
- Na
 - Cl
 - ${}_{34}\text{T}$
 - Kr
- 4_ Dado el ${}_{35}^{80}\text{Br}$ indicar:
- la composición nuclear.
 - la configuración electrónica.
 - el número de electrones del nivel más externo.
 - el número cuántico principal y el azimutal del último electrón de la C.E.
 - el número de electrones desapareados.
 - la C.E.E. del anión ${}_{35}^{80}\text{Br}^-$
- 5_ Indicar para el Fe ($Z = 26$, $A = 56$):
- el número de protones, neutrones y electrones.
 - la configuración electrónica.
 - la configuración electrónica externa.
 - el número de electrones desapareados.
 - el número de protones, neutrones y electrones de su catión trivalente.
- 6_ Indicar a los átomos de qué elementos corresponden las siguientes C.E.
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^9 4s^2 3d^2$
 - $[\text{Kr}]5s^2$
 - CEE: $4s^2$
- 7_ Indicar cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas para el estado fundamental de un átomo están escritas en forma incorrecta.
- $1s^2 2s^2 2p^6$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3$
 - | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|--|--|-----|
| 1s | ↑↓ | 2s | ↑↓ | 2p | ↑↓ | | | ... |
|----|----|----|----|----|----|--|--|-----|
 - $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4 4s^2$
 - | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|---|---|--|-----|
| 1s | ↑↓ | 2s | ↑↓ | 2p | ↑ | ↓ | | ... |
|----|----|----|----|----|---|---|--|-----|

- 8_ Dadas las siguientes afirmaciones, indicar si son correctas o incorrectas.
- Para caracterizar completamente un electrón de un orbital 3p es suficiente conocer el valor de su número cuántico de spin.
 - El número cuántico n de un electrón del orbital 3d es 4.
 - Los dos últimos electrones de la C.E. del carbono sólo difieren en el valor del número cuántico m_l .
 - La C.E.E. del elemento cuyo isótopo ^{37}X que tiene 20 neutrones en su núcleo es: $3s^2 3p^5$.
 - Los tres orbitales 2p sólo difieren en el valor de su número cuántico m_l .
 - La C.E. del elemento X cuyo isótopo ^{22}X tiene 12 neutrones en su núcleo, es $1s^2 2s^2 2p^6$.
- 9_ Determinar la C.E.E. del elemento X, sabiendo que forma con el azufre un compuesto molecular SX_3 y que el número total de protones de una molécula del compuesto es 40.
- 10_ Una molécula del compuesto XE_3 tiene en total 36 electrones. Determinar la C.E. del elemento E, sabiendo que la de X termina en $4p^3$.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 1_ a) i) I ii) I b) I
- 3_ a) $[\text{Ne}] (3s)^1$; C.E.E. $(3s)^1$ b) $[\text{Ne}] (3s)^2 (3p)^5$; C.E.E. $(3s)^2 (3p)^5$
 c) $[\text{Ar}] (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^4$; C.E.E. $(4s)^2 (4p)^4$ d) $[\text{Ar}] (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6$; C.E.E. $(4s)^2 (4p)^6$
- 4_ a) 35 p y 45 n b) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$ c) 7 d) $n = 4$ y $l = 1$ e) 1 f) $4s^2 4p^6$
- 5_ a) 26 p, 30 n y 26 e b) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ c) $4s^2 3d^6$ d) 4 e) 26 p, 30 n y 23 e
- 6_ a) Mg b) Ti c) Sr d) Ca
- 7_ b) c) e)
- 8_ a) I b) I c) C d) C e) C f) C
- 9_ $2s^2 2p^4$
- 10_ $1s^1$

APÉNDICE DEL CAPÍTULO 3

Características de las ondas

En general, se pueden distinguir dos tipos de ondas: las mecánicas y las electromagnéticas. Las ondas mecánicas como las ondas de agua o las que se producen al pulsar una cuerda, necesitan la presencia de un medio material para propagarse. En cambio, las ondas electromagnéticas como la luz, los rayos X, o las ondas de radio, no requieren de un medio para propagarse, ya que pueden hacerlo también en el vacío.

Las ondas se representan mediante funciones sinusoidales que dependen del espacio y del tiempo. En la Figura 3.8 representamos una función sinusoidal en un tiempo determinado, como si fuera una fotografía.

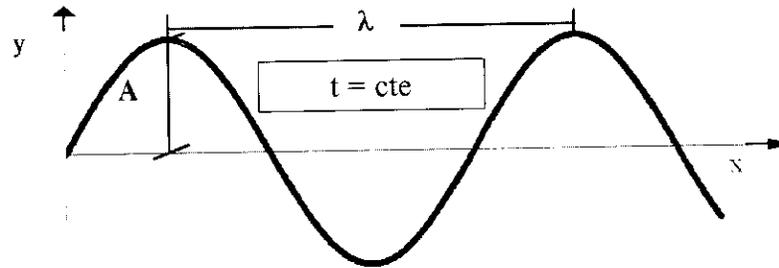
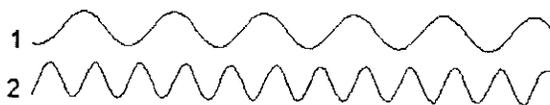


Figura 3.8: Representación de una onda en un instante, en función de la distancia a un punto determinado

Las ondas se caracterizan por los siguientes parámetros:

- **Amplitud (A):** es la máxima extensión vertical de la onda.
- **Longitud de onda (λ):** es la distancia entre dos máximos sucesivos de la onda, en un instante dado.
- La unidad utilizada actualmente para medir la longitud de onda es el nanometro:
 $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ (ver Tabla 2 del Apéndice del Capítulo 1).
- **Frecuencia (ν):** es el número de oscilaciones completas (ciclos) de la onda, por unidad de tiempo. Se expresa en número de ciclos/segundo, o sea, en inversa de segundo (1/s). En el sistema SI, la unidad utilizada es el Hertz (Hz) que corresponde a la inversa de segundo (ver Tabla 3, Apéndice Capítulo 1.). Es decir:

$$1\text{ Hz} = 1/\text{s} = \text{s}^{-1}$$



Representación en función del tiempo de dos ondas de igual amplitud. La onda 2 tiene mayor frecuencia que la onda 1.

- **Velocidad de propagación (v_p):** es el camino recorrido por un punto determinado de la onda en la unidad de tiempo. La velocidad de la onda depende del medio material por el cual viaja; es decir, toma distintos valores según se propague en el vacío, en el agua, en el vidrio, etc.

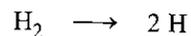
La velocidad de propagación de la onda está dada por el producto de su longitud de onda y su frecuencia.

$$v_p = \lambda \times \nu$$

El espectro del átomo de hidrógeno

Los espectros de líneas son los que nos suministran mayor información acerca de la estructura del átomo. De la misma manera que una persona puede ser identificada por sus huellas digitales, los espectros de emisión constituyen una señal de identidad que revelan a la sustancia emisora de la radiación. Este hecho nos sugiere que los espectros de emisión están íntimamente relacionados con la estructura de los átomos presentes en la sustancia emisora. Esto hace de la espectroscopía una herramienta muy eficaz para la investigación de la estructura de la materia. Es de particular interés la información que nos brinda el estudio del espectro de líneas que produce el átomo de hidrógeno.

Cuando a un tubo de descarga que contiene gas hidrógeno a baja presión, se le suministra energía eléctrica, aparece la emisión de una radiación de color rosa intenso. En estas condiciones, la energía suministrada es suficiente para producir la disociación de las moléculas de hidrógeno en sus átomos:



Por consiguiente, la radiación emitida es debida a los átomos de hidrógeno. Si un estrecho haz de esta radiación es dispersado por un prisma, (Figura 3.9) se obtiene sobre una pantalla o una película fotográfica, un espectro que consiste en una serie de líneas de colores nítidos, característico del átomo de hidrógeno en estado gaseoso.

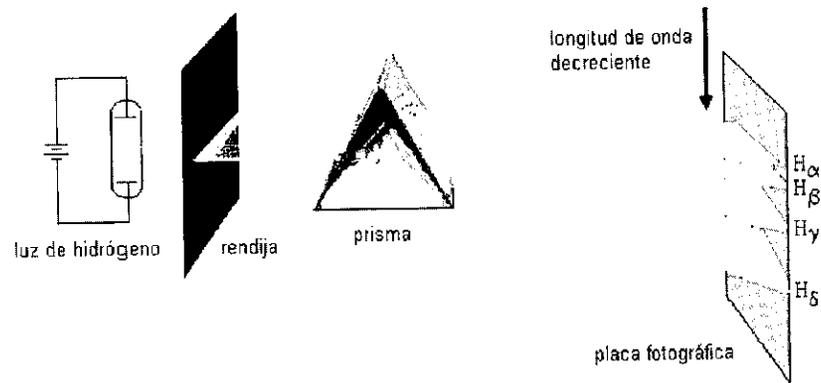
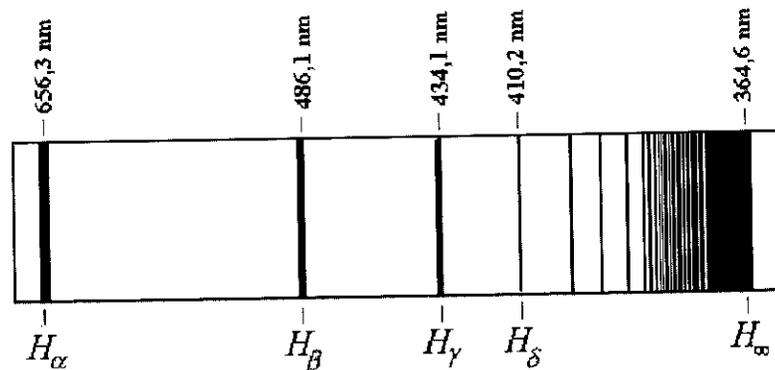


Figura 3.9: Espectro de emisión del átomo de hidrógeno

LAS LINEAS DE BALMER

En 1885 el físico suizo J.J. Balmer encontró que en la zona visible de este espectro sólo aparecen cuatro líneas a las que designó H_α , H_β , H_γ y H_δ . Además, halló otras líneas situadas en el ultravioleta cercano.

Figura 3.10: Se muestra una fotografía del espectro del átomo de hidrógeno. En ella aparecen un conjunto de líneas que corresponden a longitudes de onda bien determinadas en el visible y ultravioleta cercano.



Cada línea corresponde a una longitud de onda y color determinados. Así, H_α de longitud de onda 656.3 nm corresponde al color rojo del espectro, H_β de 486,1 nm al verde, H_γ de 434,1 nm al azul y H_δ de 401,2 nm al violeta y así sucesivamente. Como podemos observar en la Figura 3.10, las líneas se van acercando entre sí a la vez que sus intensidades disminuyen, hasta alcanzar el límite de la serie para $\nu = 364,6$ nm (H_∞). El conjunto de todas estas líneas constituye la llamada serie de Balmer.

Analizando la posición de estas líneas, Balmer descubrió que no estaban situadas al azar, sino formando una serie cuyas longitudes de onda podían ser calculadas mediante una fórmula empírica. Lo asombroso de este hallazgo fue que los valores obtenidos a partir de esta fórmula concordaban notablemente con los medidos en el espectro. ¿Podría ser esto casual? ¿Sería posible deducir esta fórmula teóricamente? Años después, Niels Bohr dio la respuesta.

4 | **CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS**

1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

Tríadas y octavas

Mendeleev y su tabla

2. LA TABLA ACTUAL

El último ordenamiento

Descripción de la Tabla Periódica

3. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y TABLA

4. CLASIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS

Elementos representativos (bloques s y p)

Elementos de transición (bloque d)

Elementos de transición interna (bloque f)

5. PROPIEDADES PERIÓDICAS

Radio atómico

Radio iónico

Energía de ionización

Electronegatividad

1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

En este capítulo estudiaremos la organización sistemática de los elementos en la Tabla Periódica y la relación que hay con las configuraciones electrónicas de sus átomos.

LOS PRIMEROS PASOS

**En la actualidad se utilizan masas atómicas.*

Comenzaremos este capítulo con una breve referencia histórica acerca de la construcción de la Tabla Periódica de los Elementos y luego analizaremos sus aplicaciones.

Los químicos del siglo XIX encontraron semejanzas entre las propiedades físicas de algunos elementos. Por ejemplo, el sodio y el potasio eran metales; el helio, el neón y el argón eran gases de muy poca reactividad química. Ante estas evidencias, pensaron que los elementos podrían agruparse según sus propiedades. El problema básico residía en elegir algún criterio que permitiera agruparlos en familias cuyos miembros tuvieran propiedades fisicoquímicas semejantes. El trabajo era más complicado que armar un rompecabezas, ya que los químicos de la época no sabían si podían clasificar a los elementos y ni siquiera si poseían todas las piezas, ya que sólo se conocían 63 elementos.

Tríadas y octavas

En la primera mitad del siglo XIX, los químicos pensaban que debía haber una estrecha relación entre los pesos atómicos* de los elementos y las semejanzas y diferencias entre ellos. Hacia 1817, el químico alemán Johan Döbereiner, descubrió ciertas semejanzas entre los elementos calcio (Ca), estroncio (Sr) y bario (Ba). El estroncio presentaba propiedades intermedias entre las del calcio y el bario. Además, observó que el peso atómico del Sr era muy similar al promedio de los pesos atómicos del Ca y del Ba: P.at. (Ca) = 40 P.at. (Ba) = 137

$$\text{P.at. (Sr)} = 88 \quad \text{y} \quad \frac{40 + 137}{2} = 88,5$$

Años después, Döbereiner encontró otros dos grupos de tres elementos cada uno: azufre, selenio, telurio y cloro, bromo, yodo, donde los elementos de cada grupo tenían propiedades similares. Lo más notable fue que nuevamente el peso atómico del selenio era el promedio de los pesos atómicos del azufre y del telurio, y lo mismo ocurría con el bromo respecto del cloro y del yodo. Denominó **tríadas** a estos grupos de tres elementos, y entusiasmado con su descubrimiento, siguió buscando otras tríadas sin lograr encontrarlas. Esto hizo pensar a los científicos de su época que sus hallazgos habían sido una mera coincidencia.

En 1864 el inglés **John Newlands**, al ordenar los elementos entonces conocidos según el valor creciente de sus pesos atómicos, observó que las propiedades se repetían cada ocho elementos. Es decir, el octavo elemento de su lista presentaba propiedades similares a las del primero, el noveno a las del segundo y así sucesivamente. Así, exceptuando al hidrógeno cuyas propiedades eran peculiares, encontró semejanzas entre las propiedades del litio y el sodio, y del berilio y el magnesio. Como los elementos así ordenados repetían sus propiedades en

LA ESCALA MUSICAL



intervalos de siete, Newlands comparó a éstos con las siete notas de la escala musical, como se muestra en la Figura 4.1.

H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
1,0	6,9	9,0	10,8	12	14	16	19	23	24,3	27	28	31	32	35,5
	do	re	mi	fa	sol	la	si	do	re	mi	fa	sol	la	si

Figura 4.1. Repetición de las propiedades de algunos elementos en intervalos de a siete, como ocurre con las notas de la escala musical.

A esta periodicidad de las propiedades que se repetía en el octavo elemento, la llamó ley de las octavas, por su analogía con las octavas de la escala musical, donde la octava nota es igual a la primera. Además, Newlands construyó su tabla dividiendo la lista en columnas de siete elementos cada una. Desafortunadamente para él, algunos elementos no encajaban correctamente en los lugares que les había asignado en la tabla, pero el gran descubrimiento estaba muy cerca.

Mendeleev y su tabla

En 1869, el alemán Julius Lothar Meyer y el ruso Dimitri Mendeleev, en forma independiente y siguiendo el mismo criterio que Newlands, ordenaron los elementos según su peso atómico creciente. De esta forma, los elementos con propiedades similares (como densidad, peso atómico, solubilidad en algún solvente) quedaron agrupados en columnas en una tabla.

La mayor parte del mérito de este descubrimiento es atribuido al químico ruso, porque él efectuó los aportes más notables para la construcción de esta tabla y, sobre todo, por el uso extraordinario que le dio. Mendeleev buscaba un sistema armonioso que permitiera relacionar los elementos unos con otros, de acuerdo con sus propiedades.

Tras años de recolectar y analizar datos, dispuso los 63 elementos descubiertos hasta ese momento en orden creciente de sus pesos atómicos, empezando por el hidrógeno y terminando por el uranio. Los ubicó de tal manera que los que tuvieran propiedades análogas quedaran en la misma columna. Esto dio origen a una clasificación de los elementos, que es la base de la actual **Tabla Periódica**. Por primera vez, apareció una tabla que organizaba a todos los elementos en familias definidas y no se trataba de coincidencias aisladas como las tríadas o las octavas.

En febrero de 1869, Mendeleev formuló su ley periódica de la siguiente manera:

Los elementos ordenados según sus pesos atómicos crecientes, presentan periodicidad en sus propiedades.

Mendeleev

Es considerado el creador de la clasificación periódica. Nació en 1834, en la ciudad de Tobolsk, Siberia oriental. Hombre corpulento y de mirada penetrante, fue nombrado profesor titular de la Universidad de San Petesburgo cuando sólo contaba 31 años de edad.

Murió de neumonía en 1907, a los setenta y tres años. En su honor, se llamó mendeleevio al elemento 101.

Para comprender mejor el trabajo del sabio ruso, coloquemos los primeros 18 elementos en orden creciente de sus masas atómicas. En la Figura 4.2 mostramos estos elementos, comenzando por el hidrógeno y terminando con el argón, ordenados según ese criterio.

Si ahora buscamos los elementos que presenten propiedades químicas semejantes, podemos notar que el helio se asemeja al neón, que se halla ubicado 8 lugares más adelante, el litio al sodio y así sucesivamente. Es decir, las propiedades de los elementos se repiten cada 8. Aquí nuevamente es conveniente exceptuar al hidrógeno que tiene propiedades singulares.

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1,0	4,0	6,9	9,0	10,8	12	14	16	19	20,2	23	24,3	27	28	31	32	35,5	39,9

Figura 4.2: Lista de los primeros dieciocho elementos ordenados según sus masas atómicas crecientes.



Hasta aquí Mendeleev había seguido los pasos de Newlands, pero luego siguió ordenando más elementos, logrando agruparlos en forma más adecuada de acuerdo con sus propiedades. Además predijo propiedades de elementos que aún no habían sido descubiertos.

Si ordenamos estos primeros dieciocho elementos en grupos de ocho, colocándolos uno debajo del otro, en filas sucesivas, obtenemos:

H 1,0							He 4,0
Li 6,94	Be 9,0	B 10,8	C 12	N 14	O 16	F 19	Ne 20,2
Na 23	Mg 24,3	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	Ar 39,9

De esta forma, salvo el hidrógeno, los elementos con propiedades semejantes quedan ubicados en una misma columna, perteneciendo a la misma familia.

Sin embargo, al continuar ordenando los elementos conocidos según dicho criterio, Mendeleev observó que algunos no quedaban ubicados con los de su familia en la Tabla. Entonces los corrió de lugar de forma tal que quedaran acomodados correctamente, dejando esos lugares vacíos ("huecos"). Además, supuso que estos huecos deberían ser ocupados por elementos que aún no habían sido descubiertos. Lo que había que hacer era buscarlos, decía Dimitri convencido de su sistema periódico. Más aún, basándose en la posición que estos elementos debían ocupar en la tabla, predijo muchas de sus propiedades.

Su confianza en la clasificación era tan grande, que publicó un informe detallado acerca de las propiedades de tres elementos, que a la sazón no habían sido descubiertos. Uno de ellos debía ubicarse debajo del aluminio y lo llamó Eka-aluminio. El segundo elemento debía tener propiedades intermedias entre el silicio y el estaño ya que había un lugar vacío entre ellos, como se muestra en la figura, y lo llamó Eka-silicio (Es). Por último predijo también las propiedades del Eka-boro, el tercer elemento desconocido.

	14	15
1		
2	C	N
3	Si	P
4	Es	As
5	Sn	Sb
6	Pb	Bi

El Eka-silicio debía ocupar el "hueco" dejado.

El mundo científico recibió con escepticismo sus predicciones, pero por suerte Mendeleev no tuvo que esperar demasiado para que su trabajo fuera reconocido. Años más tarde, en 1874, el químico francés Paul Emil Lecoq, estudiando un mineral descubrió un nuevo elemento al que denominó **galio**. Apenas Mendeleev leyó la descripción del nuevo elemento comprendió que se trataba de "su" Eka-aluminio.

Cuatro años después Lars Frederick Nilson, un químico sueco, descubrió un nuevo elemento al que llamó **escandio** en honor de Escandinavia. Sus propiedades eran semejantes al Eka-boro descrito por Mendeleev. Finalmente, en 1886 se cumplió la última predicción de Mendeleev. El químico alemán Clemens Alexander Winkler descubrió el **germanio**, cuyas propiedades indicaban sin duda que se trataba del Eka-silicio. En la Tabla 4.1 se muestran las predicciones hechas por Mendeleev de las propiedades del Eka-silicio y las propiedades del germanio.

Propiedad	Eka-silicio (Es, 1871)	Germanio (Ge, 1886)
Masa atómica	72	73,2
Densidad (g/cm ³)	5,50	5,47
Color	gris	gris claro
Fórmula del cloruro	EsCl ₄	GeCl ₄
Densidad del cloruro	1,90	1,88
Solubilidad en HCl	poco soluble	insoluble

Tabla 4.1: Propiedades predichas por Mendeleev para el Eka-silicio y propiedades del Germanio.

Ya no cabían dudas, su Tabla Periódica no era obra de la casualidad. ¡El genial ruso había resuelto el rompecabezas, contando apenas con algo más de la mitad de las piezas! La tabla podía ser usada para predecir cómo se comportaría un elemento determinado con sólo observar qué posición ocupaba. Su tabla fue entonces reconocida como un trabajo sensacional.

Sin embargo, la clasificación periódica construida según el orden creciente de los pesos atómicos de los elementos tenía algunos problemas. En efecto, analizando la actual Tabla Periódica, observamos que el **potasio** que tiene una masa atómica 39,10 *u*, figura ubicado después del **argón** cuya masa atómica es mayor (39,95 *u*). Sin embargo, el argón es un gas noble y el potasio un metal alcalino, y por lo tanto habría que invertir el orden de los elementos para que cada uno quedara con su familia. El mismo problema se presentaba en los casos del **cobalto** con el **níquel** y del **teluro** con el **iodo**. Mendeleev se dio cuenta de este inconveniente, y suponiendo que los pesos atómicos habían sido mal determinados, invirtió el orden de estos tres pares de elementos para que quedaran ubicados con sus respectivas familias. Pero en realidad, los valores de los pesos atómicos eran correctos.

Estos hechos sugerían que debía existir otro criterio que permitiera ordenar correctamente los elementos, para que cada uno estuviera con su correspondiente familia.

2. LA TABLA ACTUAL



Cap. 2

En 1913 el físico británico Henry G. Moseley, estudiando el fenómeno de difracción de los rayos X producidos por los átomos de distintos elementos, observó que la carga nuclear aumentaba en una unidad, al pasar de un elemento a otro en la Tabla Periódica. Es decir, cada elemento tenía un protón más que el anterior. Caracterizó a cada elemento mediante el número de protones de sus átomos, al que denominó número atómico (Z).

Tomando este número como nuevo criterio para ordenar los elementos Moseley encontró que desaparecían las inversiones que había en la tabla de Mendeleev, quedando todos los elementos correctamente ubicados.

De esta forma, la tabla actual ha sido construida ubicando los elementos en orden creciente de sus números atómicos, y de manera tal que los elementos con propiedades análogas, queden situados sobre una misma columna. Los elementos quedan así ordenados en filas horizontales (denominados Períodos) y en columnas verticales (llamados Grupos).

PERÍODO Y GRUPO

Período es cada fila o secuencia horizontal de elementos de la tabla
Grupo es cada columna o secuencia vertical de elementos de la tabla

La ley periódica puede ser enunciada como sigue:

"Los elementos ordenados según sus números atómicos crecientes presentan periodicidad en sus propiedades".

A este ordenamiento de los elementos en períodos y grupos en una tabla, se lo denomina clasificación periódica. Las propiedades fisicoquímicas de los elementos de un mismo período en general son distintas, mientras que las de un mismo grupo son similares.

6	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os
7	90 Th	91 Pa	92 U		

Viejo ordenamiento de los elementos Th, Pa y U

El último ordenamiento

Hasta 1944, la tabla no tenía el aspecto actual. Los períodos y los grupos estaban dispuestos de otra forma. Hacia 1940 habían sido descubiertos 92 elementos, desde el hidrógeno (H , $Z=1$) hasta el uranio (U , $Z=92$). Debido a que el uranio tenía propiedades similares al tungsteno (W , $Z=74$), los elementos torio (Th , $Z=90$), protactinio (Pa , $Z=91$) y uranio (U , $Z=92$) estaban ubicados en la Tabla Periódica debajo del hafnio (Hf , $Z=72$), tantalio (Ta , $Z=73$) y tungsteno (W , $Z=74$) respectivamente.

Por otra parte, los elementos del 58 (cerio) al 71 (lutecio) constituían una serie conocida como "tierras raras". Todos estos elementos tenían propiedades muy similares a las del lantano (La, Z=57) y por ello se los denominó **Lantánidos**. Por razones de espacio se los ubicó en una fila separada al pie de la Tabla.

En 1940 Edwin M. McMillan descubrió trazas del primer elemento artificial, el neptunio (Np, Z=93), como resultado del bombardeo de átomos de uranio. Poco después, el químico Glenn Seaborg descubrió el elemento de Z=94 (plutonio). De acuerdo con la estructura que tenía en ese momento la tabla, estos dos elementos debían ir ubicados debajo del renio (Re, Z=75) y del osmio (Os, Z=76). Pero tanto el neptunio como el plutonio no presentaban propiedades parecidas al renio y al osmio, sino que se comportaban químicamente igual que los elementos de las tierras raras. Luego de descubrir los elementos de Z 94, 95 y 96, Seaborg concluyó que los elementos que comenzaban con el actinio (Z=89), deberían formar una segunda serie de tierras raras, y los denominó **Actínidos**.

Basándose en las propiedades de los elementos que él había descubierto, Glenn Seaborg reestructuró la Tabla Periódica. "En 1944, mientras trabajaba en el Laboratorio Metalúrgico de Chicago - relata Seaborg - se me ocurrió que estos elementos (Th, Pa y U) estaban mal ubicados y que debían ser los tres primeros integrantes de la serie de los actínidos. Entonces saqué los tres elementos y los puse en el nivel inferior debajo del cerio (Ce, Z=58) y luego continué con el 93 hasta el 103. Presenté esta idea en un seminario y provocó una gran conmoción en el mundo científico".

Recién después de la Segunda Guerra Mundial, cuando Seaborg pudo publicar su nuevo ordenamiento, fue aceptada la nueva Tabla. Sus ideas fueron verificadas cuando se pudieron obtener artificialmente los elementos siguientes. La nueva disposición permitió predecir las propiedades de muchos elementos. Fue merecedor del Premio Nobel de Química en 1951 y en su honor, el elemento 106 se denominó seaborgio (Sg).

Descripción de la Tabla Periódica

Cada elemento aparece en la tabla en un casillero representado por su símbolo. En dicho casillero figuran, además, otros datos referidos al elemento, como número atómico (Z), masa atómica, y configuración electrónica. Así por ejemplo, la letra C mayúscula de imprenta es el símbolo con el que designamos al elemento químico carbono. Debajo del nombre del elemento figura la masa atómica del elemento, y luego la configuración electrónica. En general estos datos aparecen en un casillero aparte, como se muestra en la figura adjunta, aunque pueden diferir según la versión de la Tabla Periódica utilizada.

En la figura 4.3 se muestra un esquema de la tabla periódica actualizada.

6^{C}
Carbono
12,0111
$1s^2 2s^2 2p^2$

metales alcalinos metales alcalinotérreos elementos de transición calcógenos halógenos gases nobles

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1	1 H																	2 He		
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
			Lantánidos																	
			Actinidos																	
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

■ Metales □ No metales

Figura 4.3: Tabla periódica actual, en la que los elementos se hallan ubicados según el orden creciente de sus números atómicos, donde se indica la separación entre metales y no metales.

Si bien la IUPAC recomienda desde 1985 la descripción de la Tabla con 18 grupos numerados correlativamente, debido al uso frecuente, también presentamos la versión más antigua consistente en dividir los grupos en A y B.

Un análisis de la tabla nos permite destacar algunos aspectos interesantes:

- A cada elemento le corresponde un casillero perfectamente identificado por su número atómico (Z).
- Hay 18 grupos de elementos de los cuales 8 son largos (1 y 2 y del 13 al 18), pues contienen mayor número de elementos, y 10 cortos (del 3 al 12) con menor número de elementos, que figuran en el centro de la tabla.

- Hay 7 períodos de distinta extensión puesto que tienen diferente número de elementos. Además, en el sexto período luego del elemento 57 (La), los 14 elementos siguientes (del 58 al 71), tienen propiedades muy semejantes entre sí y por lo tanto constituyen una familia en sí misma (lantánidos). Algo similar ocurre en el período 7, con los 14 elementos que siguen al actinio (del 90 al 103) (actínidos).
- Estas dos familias de elementos (lantánidos y actínidos) se ubican separadamente en dos filas en la parte inferior de la misma, evitando una longitud excesiva de la tabla.

En una primera instancia, los elementos pueden clasificarse, según sus propiedades más características, en **metales** y **no metales**. Sobre la derecha de la tabla de la Figura 4.3, podemos observar una línea escalonada que separa los metales de los no metales. Esta división no es muy rigurosa, ya que algunos elementos cercanos a esta línea, tienen propiedades intermedias entre metales y no metales.

En términos generales, podemos decir que los metales tienen brillo, pueden convertirse en láminas (son maleables), pueden ser estirados en hilos (son dúctiles) y son buenos conductores del calor y la electricidad. Todos los metales son sólidos a presión normal y temperatura ambiente (1 atm y 25°C), con excepción del mercurio (Hg) y del francio (Fr) que son líquidos. Los no metales, por el contrario, son malos conductores del calor y la corriente eléctrica. A presión normal y temperatura ambiente pueden ser gases, líquidos o sólidos quebradizos.

Finalmente, hay ciertos elementos que no tienen propiedades bien definidas, sino intermedias entre las de un metal y un no metal. Por esta razón algunos autores los denominan **semimetales** o **metaloides**, y están situados próximos a la línea escalonada que divide los metales de los no metales en la Tabla Periódica. Por ejemplo, son semimetales el boro, el germanio y el antimonio.

Los elementos de los grupos 1, 2 y del 13 al 18 se denominan **elementos representativos**. Dentro de estos grupos hay algunos que reciben nombres especiales, como el 1 (metales alcalinos), el 2 (metales alcalinotérreos), el 16 (calcógenos) el 17 (halógenos) y el 18 (gases nobles). Los diez grupos cortos situados en el centro de la Tabla Periódica (del 3 al 12), corresponden a los denominados **elementos de transición**. Separados al pie de la tabla aparecen los **elementos de transición interna** divididos en dos series: **lantánidos** y **actínidos**, llamados así por sus semejanzas con el lantano y el actinio.

En el apéndice de este capítulo se muestra una lista de los elementos y sus masas atómicas.

3. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y TABLA



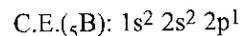
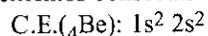
Cap. 3

De acuerdo con lo expuesto hasta aquí, sabemos que en la tabla actual los elementos están ordenados según el valor creciente de sus números atómicos. Luego, el número atómico de cualquier elemento es una unidad mayor que el del que le antecede en la tabla.

Por otra parte, el número atómico de un elemento es el número de protones y también de electrones de los átomos que lo constituyen. En consecuencia, el átomo de un elemento cualquiera posee un protón y un electrón más que el átomo del que le antecede en la tabla. Por ejemplo, un átomo del elemento boro (B) cuyo número atómico es 5, tiene cinco protones y cinco electrones. Los átomos del elemento que le antecede que es el berilio (Be), de número atómico 4, tienen cuatro protones y cuatro electrones.

Esto significa que conocida la configuración electrónica de los átomos de un elemento de la tabla, podemos establecer la del siguiente, por "adición" de un electrón. Este último electrón adquiere particular importancia, porque básicamente establece la diferencia existente entre dos elementos consecutivos de la tabla. Dicho electrón, que denominaremos electrón diferencial, se caracteriza de acuerdo con las reglas descritas en el capítulo anterior.

Por ejemplo, comparemos las configuraciones electrónicas de los átomos del berilio y del boro, que son elementos consecutivos en la tabla.



Como podemos observar, la única diferencia entre ambas configuraciones está en el electrón del átomo de boro del orbital 2p. Éste es el electrón diferencial del átomo de boro.

Con la ayuda de la regla de la diagonal, hemos completado el siguiente esquema de la Tabla, colocando en cada casillero el orbital del electrón diferencial de cada elemento.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1s																	1s
2	2s	2s											2p	2p	2p	2p	2p	2p
3	3s	3s											3p	3p	3p	3p	3p	3p
4	4s	4s	3d	4p	4p	4p	4p	4p	4p									
5	5s	5s	4d	5p	5p	5p	5p	5p	5p									
6	6s	6s	5d	6p	6p	6p	6p	6p	6p									
7	7s	7s	6d	7p	7p	7p	7p	7p	7p									

6	4f																	
7	5f																	

Teniendo en cuenta la tabla anterior, en el siguiente cuadro se muestra los orbitales que caracterizan a los electrones en cada período y el número cuántico principal (n) del nivel más externo.

Período	Orbitales	n
1	1s	1
2	2s y 2p	2
3	3s y 3p	3
4	4s, 3d y 4p	4
5	5s, 4d y 5p	5
6	6s, 5d, 4f y 6p	6
7	7s, 6d, 5f y 7p	7

De acuerdo con lo expuesto, concluimos:

- Existe una correspondencia entre la ubicación de cada elemento en la Tabla Periódica y su configuración electrónica.
- Al iniciar cada período, se verifica que en los átomos hay electrones en un nivel de mayor energía, caracterizado por el número cuántico principal (n).
- El número cuántico principal correspondiente al último nivel, coincide con el número del período.

Estos resultados nos permiten dividir la Tabla en cuatro bloques de elementos designados s, p, d o f, según el orbital del electrón diferencial, como se muestra en la Figura 4.4.

BLOQUES DE ELEMENTOS

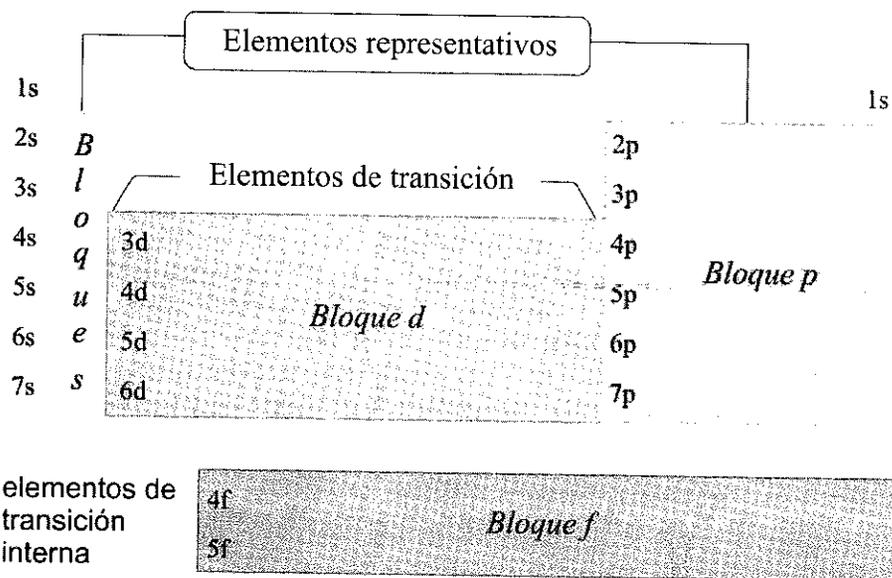


Figura 4.4: División de la Tabla Periódica en bloques de elementos.

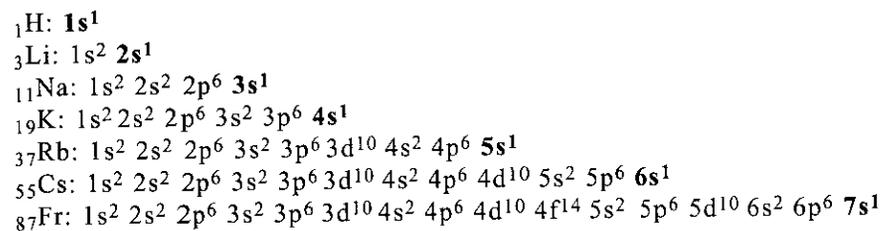


Cap. 3

El bloque s está constituido por los elementos de los **dos** primeros grupos y el helio. El bloque p comprende los elementos de los **seis** grupos que van desde el 13 hasta el 18. Los **diez** grupos desde el 3 al 12, constituyen el bloque d y al pie de la tabla aparece el bloque f que tiene **catorce** columnas. Observemos que estos números: 2, 6, 10 y 14, corresponden al número máximo de electrones para los orbitales s, p, d y f.

La división de los elementos en bloques pone de manifiesto la estrecha relación entre la ubicación de un elemento en la tabla y su configuración electrónica externa. Además, los electrones de la C.E.E. son los que están relacionados con las propiedades químicas de los elementos y son los que intervienen en los enlaces entre átomos, para formar diversas sustancias.

La Tabla Periódica queda así dividida de manera tal que los elementos con igual número de electrones en la C.E.E. están situados en el mismo grupo. Por ejemplo, si escribimos la C.E. de los elementos del grupo 1 donde resaltamos en negrita la C.E.E., tenemos:



Los átomos de todos estos elementos tienen un único electrón en su C.E.E en un orbital s. La C.E.E. de los elementos del grupo 1 puede escribirse en forma general como ns^1 , siendo n el número cuántico principal. Haciendo lo propio con otros grupos obtenemos, por ejemplo, que la C.E.E. general de los metales alcalinotérreos (grupo 2) es ns^2 , la de los halógenos (grupo 17) es ns^2np^5 y la de los gases nobles (grupo 18) es ns^2np^6 .

De acuerdo con lo expuesto, el número del período al que pertenece un elemento es igual al número cuántico principal del nivel más externo de su C.E., caracterizado por el mayor valor de n. Por ejemplo el silicio ($Z=14$) cuya C.E. es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, pertenece al tercer período dado que su nivel de mayor energía es el 3. En el titanio ($Z = 22$) de C.E. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, el nivel de mayor energía es el 4 y por lo tanto pertenece al cuarto período.

Como podemos observar en los ejemplos anteriores, el número del período al que pertenece un elemento coincide con el mayor número cuántico principal de su configuración electrónica.

Para determinar el grupo al que pertenece un elemento, es conveniente establecer su C.E.E. y observar qué orbital caracteriza al electrón diferencial. Para obtener reglas que nos permitan determinar el grupo analicemos el siguiente cuadro:

PERÍODOS Y GRUPOS

Elemento	Z	Configuración electrónica	C.E.E.	Bloque	Grupo
Sodio	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$3s^1$	s	1
Calcio	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	$4s^2$	s	2
Cloro	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^5$	p	17
Arsénico	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4s^2 4p^3$	p	15
Vanadio	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	$4s^2 3d^3$	d	5

Relacionando el número de electrones de la C.E.E. con el grupo al que pertenecen los elementos del ejemplo anterior, podemos resumir:

- Si el electrón diferencial es de un orbital s, como por ejemplo en el sodio, el número del grupo es igual al número total de electrones de su C.E.E. Como el átomo de sodio tiene un solo electrón en su C.E.E., pertenece al grupo 1.
- Si el electrón diferencial es de un orbital p, como en el cloro, el número del grupo es igual al número total de los electrones de la C.E.E. más 10 (debido a los 10 elementos de transición). Por lo tanto, el grupo del cloro es: $2 + 5 + 10 = 17$.
- Si el electrón diferencial es de un orbital d, como en el vanadio, el número del grupo es igual a la suma de los electrones s y d. Por lo tanto el vanadio pertenece al grupo: $2 + 3 = 5$.

4. CLASIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS

Los elementos químicos pueden clasificarse teniendo en cuenta los bloques indicados en la Figura 4.4.

Elementos representativos (bloques s y p)

Los elementos representativos son aquellos en cuyos átomos el electrón diferencial está en un orbital s ó p del último nivel. Sus propiedades fisicoquímicas muestran una variación periódica definida. Dentro del bloque s se encuentran el hidrógeno, el helio y los metales alcalinos y alcalinotérreos.

En el bloque p se ubican en el siguiente orden, los elementos de las familias del boro, del carbono, del nitrógeno, los calcógenos, los halógenos y los gases nobles*.

A continuación se presentan las características de los elementos más importantes de cada uno de los grupos correspondientes a los elementos representativos.

**Algunos autores prefieren colocar a los gases nobles en un bloque aparte.*

GRUPO 1

• El hidrógeno

Es el primer elemento que aparece en la tabla ($Z = 1$) y su C.E. es $1s^1$. La pérdida de su electrón produce el catión monopositivo H^+ , al igual que los metales alcalinos (grupo 1) que producen cationes con una única carga positiva. Por otra parte, sólo le falta un electrón para completar su nivel, como ocurre con los halógenos (grupo 17) y como ellos, puede formar un anión mononegativo (H^-) por ganancia de un electrón. Sin embargo, sus propiedades no se parecen en nada a las de los elementos del grupo 1 ni a los del 17. Por estas razones, el hidrógeno no tiene una ubicación adecuada en la tabla, aunque tradicionalmente se lo ubica en el grupo 1 junto con los metales alcalinos.

La sustancia elemental hidrógeno, a presión y temperatura ambiente, es un gas incoloro e inodoro constituido por moléculas diatómicas (H_2). Es el más liviano de todos los gases conocidos.

• Los metales alcalinos

La C.E.E. general de los elementos de este grupo es ns^1 , por lo cual tienen un único electrón en el nivel de mayor energía. Tienen tendencia a formar iones monopositivos (carga $1+$) por pérdida de dicho electrón. Presentan en alto grado las características metálicas y gran reactividad química. Reaccionan violentamente con el agua generando sustancias con propiedades básicas.

Los iones sodio (Na^+) se encuentran en el agua de mar y en grandes yacimientos de sal (salinas), formando compuestos que en su mayoría son solubles en agua.

	1
1	H
2	Li
3	Na
4	K
5	Rb
6	Cs
7	Fr

	2
1	
2	Be
3	Mg
4	Ca
5	Sr
6	Ba
7	Ra

	13
1	
2	B
3	Al
4	Ga
5	In
6	Tl

GRUPO 2

• Los metales alcalinotérreos

Presentan claras características metálicas, aunque en menor medida que las de los metales alcalinos. La C.E.E. general es ns^2 , es decir, tienen dos electrones en su capa más externa y su pérdida origina iones positivos con carga $2+$.

Se hallan en la naturaleza formando diversas sustancias, como cloruro de calcio, sulfato de bario, etc. Muchas de esas sustancias, a diferencia de las del grupo 1, son insolubles en agua.

GRUPO 13

• Grupo del boro

La configuración electrónica general del último nivel de los átomos de los elementos de este grupo (C.E.E.) es ns^2np^1 , es decir, tienen 3 electrones en su nivel de mayor energía. Se lo conoce también como grupo del aluminio, por ser éste el elemento más importante por sus múltiples aplicaciones, aunque no es el primero del grupo. Con excepción del boro, que tiene propiedades no metálicas, los demás elementos de este grupo presentan propiedades metálicas típicas.

GRUPO 14

• Grupo del carbono

Los átomos de los elementos de este grupo tienen 4 electrones externos, siendo su C.E.E. general ns^2np^2 .

Los dos primeros elementos de este grupo son probablemente los más importantes. Ambos son no metales: el carbono, que forma compuestos que constituyen la base de la materia viva, y el silicio, cuyos compuestos minerales están en casi toda la corteza terrestre. Los restantes elementos del grupo son metales.

	14
1	
2	C
3	Si
4	Ge
5	Sn
6	Pb

GRUPO 15

• Grupo del nitrógeno

Los átomos de los elementos de este grupo presentan la C.E.E. ns^2np^3 , es decir, tienen 5 electrones en su último nivel. Al recorrer este grupo de arriba hacia abajo van cambiando ostensiblemente las propiedades metálicas de los elementos. En efecto, tanto el nitrógeno como el fósforo son dos no metales típicos, el arsénico y el antimonio tienen propiedades intermedias, y el bismuto, que es el elemento más pesado del grupo, es metálico.

	15
1	
2	N
3	P
4	As
5	Sb
6	Bi

GRUPO 16

• Calcógenos (Grupo del oxígeno)

Los átomos de los elementos de este grupo tienen la C.E.E. ns^2np^4 correspondiente a 6 electrones en su nivel de mayor energía. Esto significa que si de algún modo uno de ellos adquiriera dos electrones adicionales, tendría igual configuración electrónica que el gas noble de su mismo período. Esto hace que los átomos de estos elementos tengan tendencia a formar iones dinegativos.

	16
1	
2	O
3	S
4	Se
5	Te
6	Po

GRUPO 17

• Los halógenos

La configuración electrónica externa general (ns^2np^5) nos indica que poseen 7 electrones externos, es decir, uno menos que los gases nobles. Por esta razón, los átomos de los halógenos presentan gran tendencia a ganar un electrón dando lugar a iones negativos monovalentes (una sola carga). Son no metales típicos aunque el astato (At), el elemento más pesado del grupo, presenta algunas características metálicas.

	17
1	
2	F
3	Cl
4	Br
5	I
6	At

GRUPO 18

• Los gases nobles

Las sustancias elementales a presión y temperatura ambiente son todas gaseosas y se encuentran en pequeñas cantidades en la atmósfera. Sus moléculas son monoatómicas y sus átomos tienen todos sus niveles electrónicos completos. Presentan la configuración electrónica externa ns^2np^6 con 8 electrones en su último nivel, salvo el caso del helio que sólo posee 2 electrones y

	18
1	He
2	Ne
3	Ar
4	Kr
5	Xe
6	Rn

cuya C.E. es $1s^2$. Esta configuración les confiere gran estabilidad y escasa reactividad química, por lo cual también se los conoció antiguamente como gases inertes. No existen otros elementos que presenten estas características.

Elementos de transición (bloque d)

Son aquellos elementos en cuyos átomos el electrón diferencial está en un orbital d del penúltimo nivel (n-1). Es decir, van completando el orbital d del nivel n-1.

Se encuentran en los períodos cuarto, quinto, sexto y séptimo y están comprendidos dentro de los grupos que van desde el 3 hasta el 12, que se hallan en el centro de la tabla.

GRUPOS 3 al 12

Los elementos de transición aparecen recién en el cuarto período y es el escandio (Sc) el primer representante de esta serie.

Son todos metales, algunos muy conocidos como Fe, Cu, Zn, Ag, Au y Hg. Además de las semejanzas entre los elementos de un mismo grupo, presentan similares propiedades físicas dentro de un mismo período, conocidas como analogías horizontales.

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4										
5										
6										
7										

Elementos de transición interna (bloque f)

En los átomos de estos elementos el electrón diferencial está en un orbital f del antepenúltimo nivel (n-2), que es el que están completando. Son los orbitales 4f (lantánidos) y 5f (actínidos). Están situados al pie de la tabla, y constituyen las series de los lantánidos y de los actínidos, de 14 elementos cada una, también denominados tierras raras. Pertenecen a los períodos 6 y 7 de la tabla. Las propiedades de los miembros de cada serie son muy semejantes y también se registran analogías entre los elementos de ambas series.

5. PROPIEDADES PERIÓDICAS

Hay una serie de propiedades de los elementos que están relacionadas con la configuración electrónica del nivel más externo de los átomos que los constituyen. Estas propiedades varían regularmente en forma periódica a lo largo de la tabla y son denominadas propiedades periódicas. Entre ellas podemos citar el *radio atómico*, el *radio iónico*, la *energía de ionización* y la *electronegatividad*.

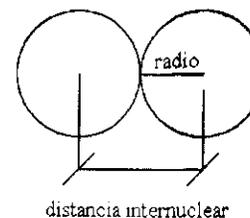
El estudio de estas propiedades nos ayudará a explicar las propiedades físicas y químicas de los elementos, como así también la formación de diversas sustancias.

Radio atómico

Si consideráramos al átomo como una pequeña esfera, podríamos estimar su tamaño a través de su radio. Dado que la nube electrónica de un átomo no tiene un límite definido, no es posible determinar el radio atómico como la distancia entre el centro del núcleo y el nivel más externo. Uno de los métodos para evaluar dicho radio consiste en determinar experimentalmente la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos iguales adyacentes, ya sea en una molécula diatómica simple (*radio covalente*) o en un cristal metálico (*radio metálico*).

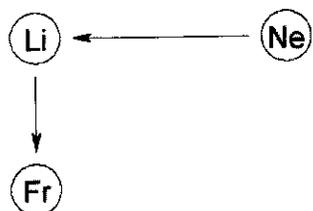
Es importante destacar que el radio de un átomo depende esencialmente de la fuerza relativa con que el núcleo atrae hacia sí a los electrones más externos.

En la Tabla 4.2 se muestra un esquema de la Tabla Periódica con los valores de los radios atómicos de los elementos representativos, expresados en picometros ($1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$).



	1	2							13	14	15	16	17	18	
	1	H • 37													He • 31
←	2	Li • 157	Be • 112							B • 90	C • 77	N • 75	O • 73	F • 71	Ne • 70
←	3	Na • 191	Mg • 160							Al • 143	Si • 118	P • 110	S • 102	Cl • 99	Ar • 98
←	4	K • 235	Ca • 197							Ga • 153	Ge • 139	As • 122	Se • 117	Br • 114	Kr • 110
←	5	Rb • 250	Sr • 215							In • 166	Sn • 158	Sb • 159	Te • 135	I • 133	Xe • 130
←	6	Cs • 272	Ba • 224							Tl • 171	Pb • 175	Bi • 170	Po • 164	At • 142	Rn • 140
		↓	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓					

Tabla 4.2: Radio atómico de los elementos representativos, expresado en picometros. Estos datos difieren según los métodos utilizados para determinarlos y la bibliografía consultada.



Variación del radio atómico en un período y en un grupo

En líneas generales podemos observar:

- En cada período, el radio atómico aumenta de derecha a izquierda, como lo indican las flechas en los casilleros sombreados de la izquierda.
- En cada grupo, el radio atómico aumenta de arriba hacia abajo, como se indica mediante las flechas en los casilleros sombreados al pie.

Para interpretar las variaciones que experimenta el radio atómico, analizaremos lo que ocurre en un período y en un grupo.

En un período: tomemos por ejemplo los elementos del segundo período, que se muestran en la Tabla 4.3.

Elemento	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Número atómico	3	4	5	6	7	8	9	10
Carga nuclear	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10
C.E.	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Carga nuclear efectiva	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8

Tabla 4.3: Características de los elementos del segundo período.

A medida que recorremos el período de izquierda a derecha, observamos que el número atómico Z crece progresivamente, aumentando en consecuencia la carga nuclear (número de protones). En cambio, el número cuántico principal n de la capa externa permanece constante ($n=2$). Los electrones más externos están en el mismo nivel, siendo atraídos por una carga positiva cada vez mayor. En una aproximación muy simple, podemos suponer que los electrones internos cancelan parte de la carga del núcleo, ya que *apantallan* a los electrones del nivel más externo (que no se apantallan entre sí). Se puede suponer entonces que la carga con que el núcleo atrae a los electrones externos es la carga total *menos* la carga apantallada por los electrones internos; este valor se conoce como carga nuclear efectiva, Z_{ef} , como se muestra en la Tabla 4.3.

Así por ejemplo, el átomo de F que tiene 9 protones en su núcleo, atrae con mayor intensidad a cada uno de sus electrones externos que el del Li que sólo tiene 3 protones. En consecuencia, el radio atómico del F es menor que el del Li. Por lo tanto, el radio atómico disminuye del litio al neón, como puede apreciarse en los valores de la tabla 4.2.

En un grupo: analicemos los datos correspondientes a los elementos del grupo 1 (metales alcalinos), que se muestran en la Tabla 4.4.

Elemento	Número atómico	Carga nuclear	C.E.E.	n
Li	3	+3	2s ¹	2
Na	11	+11	3s ¹	3
K	19	+19	4s ¹	4
Rb	37	+37	5s ¹	5
Cs	55	+55	6s ¹	6

Tabla 4.4: Características de los elementos del grupo 1 (metales alcalinos)

Al descender en el grupo 1, aumenta el valor del número atómico y el del número cuántico n del nivel más externo. Sin embargo, la carga nuclear efectiva es siempre la misma. Las variaciones del radio de los átomos del mismo grupo dependen del número de niveles electrónicos (cuanto mayor es n, mayor será el radio atómico).

Ejemplo 4.1:

Ordenar los siguientes elementos según sus radios atómicos crecientes:



- a) Comparemos primero los radios atómicos del Li y el F, que pertenecen al mismo período. De acuerdo con lo visto, como el F tiene mayor número atómico, su radio será menor:

$$r(\text{F}) < r(\text{Li}) \quad (1)$$

Por otra parte como el Li y el K pertenecen al mismo grupo, dado que el número atómico del Li es menor que el del K, también lo es su radio atómico:

$$r(\text{Li}) < r(\text{K}) \quad (2)$$

De (1) y (2) concluimos: $r(\text{F}) < r(\text{Li}) < r(\text{K})$.

- b) El Na y el Cl pertenecen al mismo período y como el Cl tiene mayor número atómico, su radio es menor:

$$r(\text{Cl}) < r(\text{Na}) \quad (3)$$

Además el Cl y el Br pertenecen al mismo grupo siendo el Cl el de menor radio dado que tiene el menor número atómico:

$$r(\text{Cl}) < r(\text{Br}) \quad (4)$$

Comparando (3) y (4) resulta evidente que no podemos establecer una relación entre el $r(\text{Na})$ y $r(\text{Br})$.





Radio iónico

Los átomos de muchos elementos, en determinadas circunstancias, pueden ganar o perder electrones originando partículas cargadas eléctricamente.

Como hemos visto anteriormente, un ion es una partícula cargada eléctricamente, que puede estar formada por un átomo o un grupo de átomos. Si el ion tiene carga negativa recibe el nombre de anión. Por ejemplo: Cl^- : anión cloruro; S^{2-} : anión sulfuro; SO_4^{2-} : anión sulfato. Si el ion tiene carga positiva se denomina catión. Por ejemplo: K^+ : catión potasio; Ca^{2+} : catión calcio; NH_4^+ : catión amonio. Como podemos apreciar en estos ejemplos, los iones pueden ser monoatómicos o poliatómicos.

Cuando un átomo se transforma en un ion, se produce un cambio en su tamaño. El radio de un ion se denomina **radio iónico**. En el siguiente cuadro se muestran los valores de radios atómicos y de radios iónicos de algunos elementos alcalinos y halógenos.

Átomo	Li	Na	K	F	Cl	Br
radio atómico (pm)	157	191	235	71	99	114
Ion	Li^+	Na^+	K^+	F^-	Cl^-	Br^-
radio iónico (pm)	78	98	133	136	181	196

De la observación del cuadro anterior, podemos concluir:

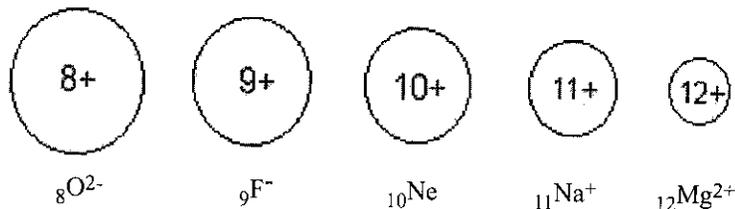
- El radio del catión es menor que el del átomo del que proviene.
- El radio del anión es mayor que el del átomo del que proviene.
- En general, si un átomo de un elemento origina aniones y cationes se verifica que:

$$r_{\text{catión}} < r_{\text{átomo}} < r_{\text{anión}}$$

Los cationes se producen por la pérdida de electrones de los niveles más externos del átomo. Esto significa que al producirse el catión el tamaño de la nube electrónica se reduce. Por consiguiente, el radio del catión disminuye respecto del átomo que lo originó. Cuando se forma el anión se produce una ganancia de electrones en el nivel más externo del átomo, provocando una mayor repulsión electrónica, con la consiguiente expansión de la nube electrónica y del radio.

La C.E. del catión ${}_{19}\text{K}^+$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, es igual a la del gas noble que le precede en la Tabla (${}_{18}\text{Ar}$). La C. E. del anión ${}_{17}\text{Cl}^-$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, es también igual a la del ${}_{18}\text{Ar}$ que es el gas noble que le sigue. Estas tres especies: K^+ , Ar y Cl^- tienen igual número de electrones por lo cual se dice que son isoelectrónicas.

Una serie isoelectrónica está formada por especies que tienen igual número de electrones pero difieren en su carga nuclear. El radio de las especies isoelectrónicas disminuye con el incremento de la carga nuclear, ya que el mismo número de electrones es atraído por una carga positiva cada vez mayor. Por ejemplo, las especies ${}^8\text{O}^{2-}$, ${}^9\text{F}^-$, ${}^{10}\text{Ne}$, ${}^{11}\text{Na}^+$ y ${}^{12}\text{Mg}^{2+}$ que tienen diez electrones cada una, constituyen una serie isoelectrónica y sus radios varían según el esquema siguiente, donde se muestra la carga nuclear de cada especie:



Es interesante apreciar que en los cationes isoelectrónicos el radio es menor cuanto mayor es su carga, y que en los aniones isoelectrónicos el radio es mayor a medida que la carga negativa aumenta.

Energía de ionización

Para quitar un electrón de un átomo, hay que suministrarle energía suficiente para vencer la fuerza de atracción que ejerce el núcleo sobre él. La energía necesaria no es la misma para los átomos de todos los elementos.

Es la mínima energía requerida para extraer un electrón de un átomo neutro en su estado fundamental

El electrón que necesite menor energía para ser removido, será el menos atraído por el núcleo. La energía asociada al proceso de remoción del electrón más débilmente unido al núcleo se conoce como energía de primera ionización. La necesaria para extraer un segundo electrón, se llama energía de segunda ionización y así sucesivamente. Las energías de ionización se pueden determinar experimentalmente y sus valores se expresan en kJ/mol de átomos, en unidades SI.

En la Tabla 4.5 se muestra un esquema de la Tabla Periódica con los valores de las energías de primera ionización de los elementos representativos expresados en kJ/mol.

Mediante las flechas en los casilleros sombreados de la izquierda se indica el sentido en que aumenta la energía de ionización a lo largo de cada período y en los casilleros de abajo, el de cada grupo.

ENERGÍA DE IONIZACIÓN (E_i)

Siempre hay que entregar energía para separar un electrón de un átomo

		1	2																
→	1	H 1312																	He 2372
→	2	Li 520	Be 900																Ne 2081
→	3	Na 496	Mg 738																Ar 1521
→	4	K 419	Ca 590																Kr 1351
→	5	Rb 403	Sr 550																Xe 1170
→	6	Cs 376	Ba 503																Rn 1037
→	7	Fr ---	Ra 509																
				↑	↑														
						↑	↑	↑	↑	↑	↑								

Tabla 4.5: Energías de primera ionización, expresadas en kJ/mol, de los elementos representativos.

El análisis de los valores presentados nos permite concluir:

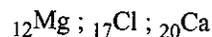
- En cada período la energía de ionización aumenta, en general, de izquierda a derecha. Alcanza el máximo valor en cada gas noble y desciende bruscamente al pasar al primer elemento del grupo siguiente. Este aumento general de la energía de ionización en cada período, presenta algunas excepciones. Esto ocurre, por ejemplo, con elementos del segundo y del decimoquinto grupo, al pasar al elemento siguiente.
- En cada grupo la energía de ionización aumenta regularmente de abajo hacia arriba; también existen algunas excepciones.
- Las variaciones que experimenta la energía de ionización en un período y en un grupo, van en sentido inverso a las de los radios atómicos (cuando aumenta el radio atómico, la energía de ionización disminuye).

En un período: a medida que aumenta el número atómico en el período, los electrones pertenecen al mismo nivel (n es constante). Como la carga nuclear es cada vez mayor, la fuerza de atracción que ejerce el núcleo sobre cada uno de los electrones externos aumenta y se requiere más energía para extraerlos. Esto explica que, en general, la energía de ionización aumenta al recorrer un período de izquierda a derecha.

En un grupo: al aumentar el número atómico en el grupo, aumenta el número cuántico principal n del nivel exterior y por lo tanto el radio atómico. Como los electrones del nivel más externo se hallan más alejados del núcleo, son menos atraídos por éste y por lo tanto se requiere menos energía para separarlos. En consecuencia, en un grupo la energía de ionización aumenta de abajo hacia arriba.

Ejemplo 4.2

Ordenar los siguientes elementos según sus valores de energía de ionización creciente:



El Mg y el Cl pertenecen al mismo período. Como el Cl tiene mayor número atómico, su carga nuclear también es mayor. Por lo tanto, atrae con más intensidad sus electrones externos y se requiere más energía para separar un electrón del Cl que del Mg:

$$E_i(\text{Cl}) > E_i(\text{Mg}) \quad (1)$$

Por otra parte el Mg y el Ca son del mismo grupo y como el Ca tiene mayor radio, sus electrones externos están más alejados del núcleo y se separarán más fácilmente que los del Mg. Por lo tanto:

$$E_i(\text{Ca}) < E_i(\text{Mg}) \quad (2)$$

De (1) y (2) concluimos:

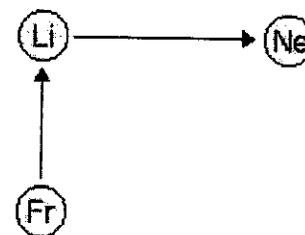
$$E_i(\text{Ca}) < E_i(\text{Mg}) < E_i(\text{Cl})$$

Electronegatividad

La electronegatividad es una propiedad sumamente útil para estudiar la manera en que los átomos se unen entre sí para formar diversas sustancias y está relacionada con la energía de ionización. Se pone de manifiesto cuando un átomo participa de un enlace con otro átomo. En esta sección nos limitaremos a definirla y a analizar la variación de sus valores.

La electronegatividad es la capacidad de un átomo de atraer hacia sí a los electrones.

En el Capítulo 5 veremos la aplicación de esta propiedad a los enlaces químicos. Se han ideado diversos métodos para determinar valores de electronegatividades de los elementos. El más difundido es el de Linus Pauling, quien asignó arbitrariamente al elemento hidrógeno, el valor 2,1. Los valores de las electronegatividades de los demás elementos se obtienen tomando el valor del hidrógeno como referencia. Dado que la electronegatividad mide valores relativos se expresa mediante números sin unidades.



Aumento de la energía de ionización en el segundo período y en el primer grupo.

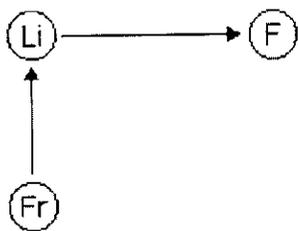


Cap. 5

De esta manera quedó establecida la escala de electronegatividades de Pauling, como se muestra en la Tabla 4.6.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	H 2,1																	He -
2	Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne -
3	Na 0,9	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar -
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,7	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,5	Br 3,0	Kr -
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,6	Mo 2,2	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,7	Xe -
6	Cs 0,8	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,4	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 1,6	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn -

Tabla 4.6: Valores de electronegatividad de algunos elementos según la escala de Pauling.



Aumento de la electronegatividad en un período y un grupo. Como podemos observar, esta variación coincide con la que presenta la energía de ionización.

De acuerdo con lo observado en la Tabla 4.6 concluimos:

- En cada período la electronegatividad crece, en líneas generales, de izquierda a derecha.
- En cada grupo la electronegatividad aumenta, en general, de abajo hacia arriba.
- No se le asignan valores de electronegatividad a los gases nobles.

Para explicar brevemente las variaciones que experimenta la electronegatividad podemos decir:

En un **período**, la tendencia de los átomos a captar electrones para adquirir configuración del gas noble más próximo aumenta de izquierda a derecha y por lo tanto también la electronegatividad.

En un **grupo**, el radio atómico disminuye de abajo hacia arriba, con lo cual crece la fuerza del núcleo para atraer electrones y, por consiguiente, la electronegatividad aumenta en ese sentido.

En la Figura 4.5 se muestra un esquema de la Tabla Periódica, donde se resumen las tendencias de variación de las propiedades vistas.

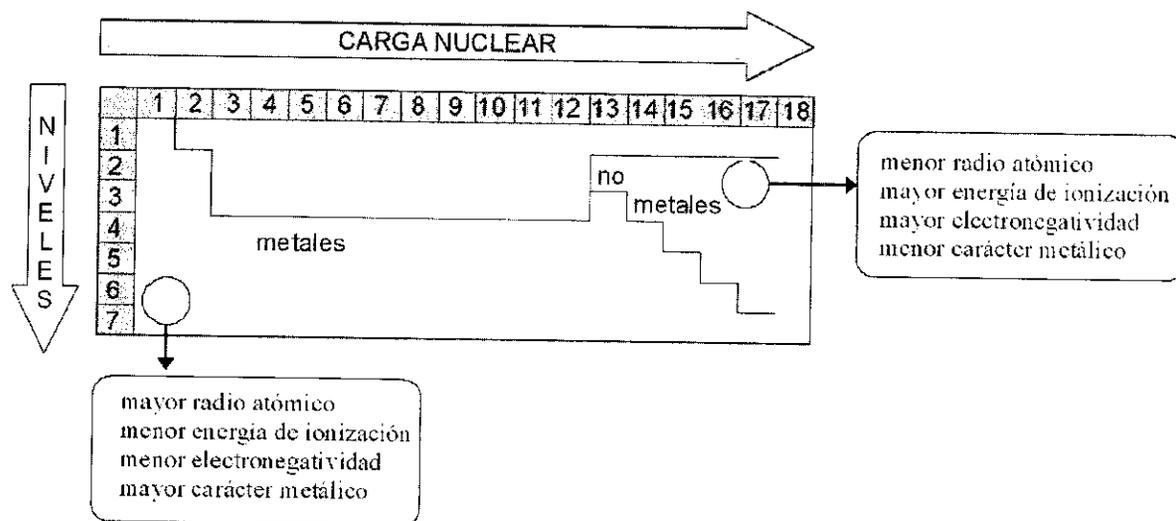


Figura 4.5: Esquema de la Tabla Periódica en el que se muestran las tendencias de variación de las propiedades periódicas.

En general, los átomos de los metales tienen pocos electrones en su nivel externo, y tienen bajos valores de energía de ionización y de electronegatividad. Por estas razones, los metales tienen gran tendencia a formar cationes estables.

Los átomos de los elementos de carácter no metálico tienen, en general, mayor número de electrones en su nivel más externo, y poseen altos valores de energía de ionización y de electronegatividad. Tienden a formar aniones estables.

EJERCICIOS

1_ Adjudicar a cada número atómico que aparece a la izquierda, la letra correspondiente al tipo de elemento que figura a la derecha.

- | | |
|--------|-----------------------------------|
| Z = 14 | a: metal de transición |
| Z = 10 | b: gas noble |
| Z = 30 | c: elemento representativo |
| Z = 36 | d: elemento de transición interna |

2_ Completar el siguiente cuadro, utilizando la Tabla Periódica.

Elemento	Z	Masa atómica	Período	Grupo	Nombre del Grupo	Metal
sodio				1		
			6		halógenos	no
			4	11		
	18					
	92					

3_ La C.E. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, corresponde a:

- a) un actínido
- b) un gas noble
- c) un metal de transición
- d) un halógeno
- e) ninguno de los elementos mencionados

4_ Completar el siguiente cuadro:

Configuración electrónica	Z	Período	Grupo	Tipo de elemento
	4			
		4	16	
		3		halógenos
C.E. $4s^2 4p^6$				
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$				

5_ Seleccionar usando la C.E. entre los elementos que tienen los números atómicos siguientes: 2; 9; 12; 17; 21; 37; 55.

- a) los del mismo período
- b) los del mismo grupo

- 6_ Dadas las siguientes afirmaciones indicar si son correctas o incorrectas:
- la C.E.E. del átomo del cuarto halógeno es: $5s^2 5p^5$
 - todos los átomos del tercer metal alcalino, tienen 11 protones en sus núcleos
 - la C.E. de los átomos del elemento del cuarto período y grupo 4 es: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$
 - los átomos del elemento del segundo período y grupo 15 tienen 3 electrones en su nivel más externo
 - el elemento X cuyo nucleido ^{37}X tiene 20 neutrones en su núcleo, es el segundo halógeno

7_ Escribir la C.E.E. del último elemento de transición del cuarto período.

- 8_ Indicar en el siguiente esquema de la Tabla Periódica:
- los elementos que constituyen el tercer y el cuarto período
 - el segundo metal alcalino
 - el tercer halógeno
 - el primer elemento de transición
 - los elementos cuyos números atómicos son: 19, 13, 48 y 92
 - el elemento cuya C.E. es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$
 - el elemento cuya C.E.E. es $4s^2 4p^6$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		
6																		
7																		

- 9_ Dados los siguientes elementos:
 Se (C.E.E.: $4s^2 4p^4$); K (Z = 19); F (Z = 9)
 ordenarlos según el valor creciente de:
- sus radios atómicos.
 - sus energías de ionización.

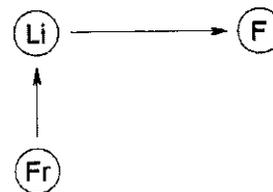
- 10_ Indicar la respuesta correcta. Dados un anión y un catión de átomos distintos, pero isoelectrónicos entre sí, podemos afirmar que:
- tienen el mismo radio.
 - el anión tiene mayor radio.
 - el catión tiene mayor radio.
 - el ion que corresponde al elemento de mayor Z tiene mayor radio.
 - ninguna de las afirmaciones es correcta.

11_ Dadas las siguientes proposiciones, indicar si son correctas o incorrectas:

- a) el radio atómico del $_{12}\text{Mg}$ es menor que el del $_{16}\text{S}$
- b) los átomos $_{12}\text{Mg}$ y $_{20}\text{Ca}$ originan cationes de igual radio
- c) dados los elementos: A (C.E. $1s^2 2s^2 2p^5$) y E (C.E. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$), es : $E_i(A) > E_i(E)$
- d) de todos los metales alcalinos, el átomo de mayor Z pierde un electrón con mayor facilidad

12_ El esquema adjunto representa el aumento que experimenta en la Tabla:

- a) la electronegatividad
- b) el número atómico
- c) el radio atómico
- d) el número de protones
- e) ninguna de las respuestas es correcta



13_ En el siguiente esquema de la Tabla Periódica, se indican tres elementos: A, E y R.

		A																E		
		R																		

Indicar cuál de los tres elementos indicados:

- a) tiene menor radio atómico
- b) es el más electronegativo
- c) tiene mayor carácter metálico
- d) tiene la menor energía de ionización

14_ El nucleido ^{16}X del elemento X produce un anión divalente que posee 10 electrones. Determinar:

- a) la configuración electrónica de X
- b) el período y el grupo de X
- c) el número de neutrones del núcleo del isótopo ^{17}X

15_ Un átomo del elemento X pierde dos electrones formando un ion isoelectrónico con el tercer gas noble. Determinar:

- a) el número de masa del isótopo de X que tiene 21 neutrones en su núcleo
- b) la C.E.E. del elemento que antecede a X en la Tabla Periódica

16_ Asignar los valores de radio: 72 pm, 99 pm, 160 pm y 181 pm a las especies: Mg, Mg^{2+} , Cl, Cl^- .

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 3_ b)
- 5_ a) 2 y 9; 12 y 17 b) 2, 37 y 55
- 6_ a) C b) I c) C d) I e) C
- 9_ a) $r(\text{F}) < r(\text{Se}) < r(\text{K})$ b) $E_i(\text{K}) < E_i(\text{Se}) < E_i(\text{F})$
- 10_ b)
- 11_ a) I b) I c) C d) C
- 12_ a)
- 13_ a): E b): E c): R d): R
- 14_ a) $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ b) 2 y 16 c) 9
- 15_ a) 41 b) $4s^1$
- 16_ Mg: 160 pm Mg^{2+} : 72 pm Cl: 99 pm Cl^- : 181 pm

APÉNDICE DEL CAPÍTULO 4

Lista de elementos y sus masas atómicas

La siguiente tabla de masas atómicas está basada en el informe de la IUPAC.

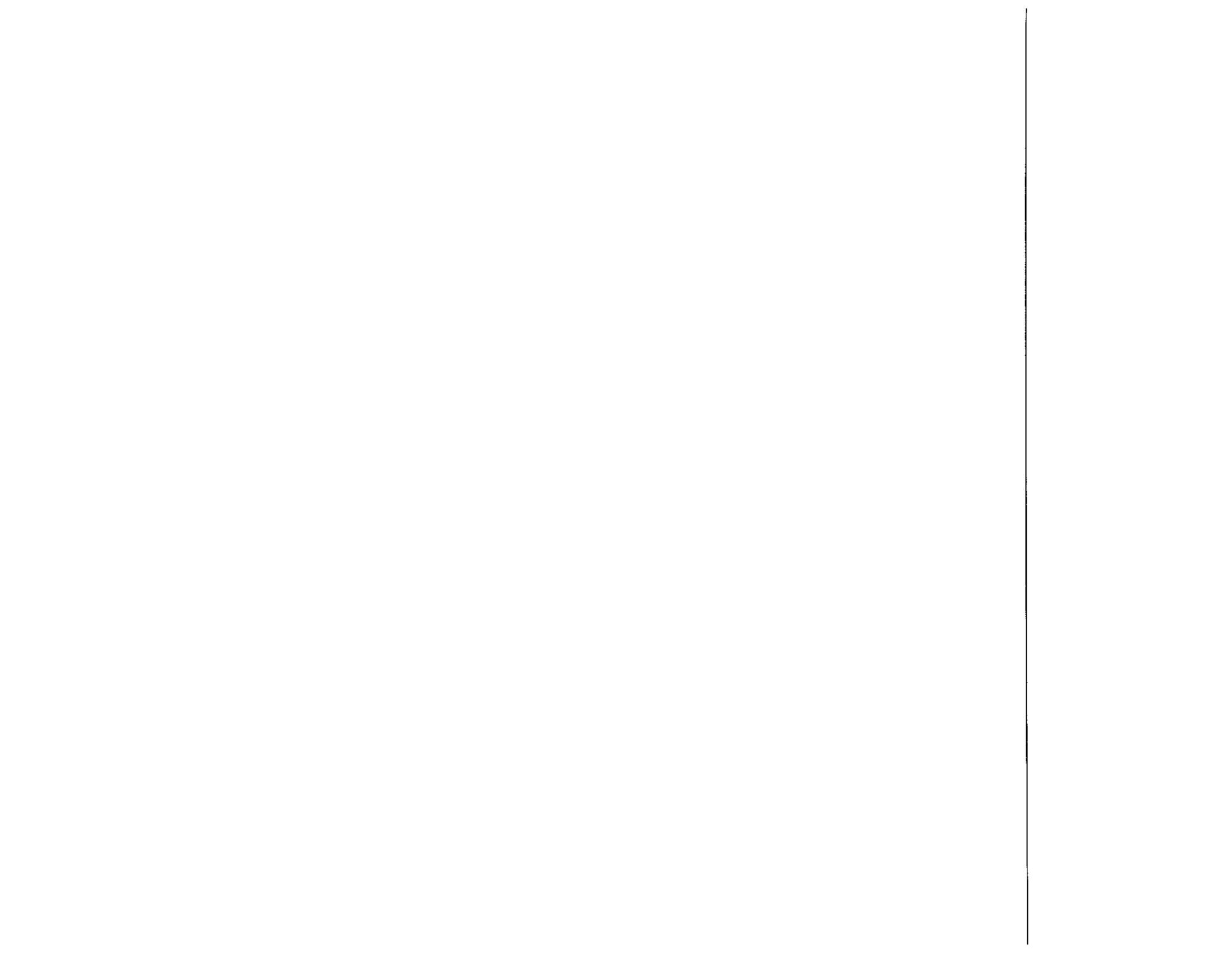
Los números que aparecen entre corchetes indican el número de masa del nucleido de más larga vida del elemento, ya que todos sus isótopos son radiactivos.

Número atómico	Símbolo	Nombre	Masa atómica (u)
1	H	hidrógeno	1,00794
2	He	helio	4,002602
3	Li	litio	6,941
4	Be	berilio	9,012182
5	B	boro	10,811
6	C	carbono	12,0107
7	N	nitrógeno	14,00674
8	O	oxígeno	15,9994
9	F	flúor	18,9984032
10	Ne	neón	20,1797
11	Na	sodio	22,989770
12	Mg	magnesio	24,3050
13	Al	aluminio	26,981538
14	Si	silicio	28,0855
15	P	fósforo	30,973761
16	S	azufre	32,066
17	Cl	cloro	35,4527
18	Ar	argón	39,948
19	K	potasio	39,0983
20	Ca	calcio	40,078
21	Sc	escandio	44,955910
22	Ti	titanio	47,867
23	V	vanadio	50,9415
24	Cr	cromo	51,9961
25	Mn	manganeso	54,938049
26	Fe	hierro	55,845
27	Co	cobalto	58,933200
28	Ni	níquel	58,6934

Número atómico	Símbolo	Nombre	Masa atómica (u)
29	Cu	cobre	63,546
30	Zn	zinc	65,39
31	Ga	galio	69,723
32	Ge	germanio	72,61
33	As	arsénico	74,92160
34	Se	selenio	78,96
35	Br	bromo	79,904
36	Kr	kriptón	83,80
37	Rb	rubidio	85,4678
38	Sr	estroncio	87,62
39	Y	itrio	88,90585
40	Zr	circonio	91,224
41	Nb	niobio	92,90638
42	Mo	molibdeno	95,94
43	Tc	tecnecio	[98]
44	Ru	rutenio	101,07
45	Rh	rodio	102,90550
46	Pd	paladio	106,42
47	Ag	plata	107,8682
48	Cd	cadmio	112,411
49	In	indio	114,818
50	Sn	estaño	118,710
51	Sb	antimonio	121,760
52	Te	telurio	127,60
53	I	iodo	126,90447
54	Xc	xenón	131,29
55	Cs	cesio	132,90545
56	Ba	bario	137,327

Número atómico	Símbolo	Nombre	Masa atómica (u)
57	La	lantano	138,9055
58	Ce	cerio	140,116
59	Pr	praseodimio	140,90765
60	Nd	neodimio	144,24
61	Pm	promecio	[145]
62	Sm	samario	150,36
63	Eu	europio	151,964
64	Gd	gadolinio	157,25
65	Tb	terbio	158,92534
66	Dy	disproso	162,50
67	Ho	holmio	164,93032
68	Er	erbio	167,26
69	Tm	tulio	168,93421
70	Yb	iterbio	173,04
71	Lu	lutecio	174,967
72	Hf	hafnio	178,49
73	Ta	tantalio	180,9479
74	W	tungsteno	183,84
75	Re	renio	186,207
76	Os	osmio	190,23
77	Ir	iridio	192,217
78	Pt	platino	195,078
79	Au	oro	196,96655
80	Hg	mercurio	200,59
81	Tl	talio	204,3833
82	Pb	plomo	207,2
83	Bi	bismuto	208,98038
84	Po	polonio	[209]
85	At	astato	[210]

Número atómico	Símbolo	Nombre	Masa atómica (u)
86	Rn	radón	[222]
87	Fr	francio	[223]
88	Ra	radio	[226]
89	Ac	actinio	[227]
90	Th	torio	232,0381
91	Pa	protactinio	231,03588
92	U	uranio	238,0289
93	Np	neptunio	[237]
94	Pu	plutonio	[244]
95	Am	americio	[243]
96	Cm	curio	[247]
97	Bk	berkelio	[247]
98	Cf	californio	[251]
99	Es	einsteinio	[252]
100	Fm	fermio	[257]
101	Md	mendelevio	[258]
102	No	nobelio	[259]
103	Lr	laurencio	[262]
104	Rf	rutherfordio	[261]
105	Db	dubnio	[262]
106	Sg	seaborgio	[263]
107	Bh	bohrio	[262]
108	Hs	hassio	[265]
109	Mt	meitnerio	[266]
110	Ds	darmstadtio	[269]
111	Rg	roentgenio	[272]
112	Cn	copernicio	[277]
113	Nh	nihonio	
114	Fl	flerovio	
115	Mc	moscovio	
116	Lv	livermorio	
117	Ts	tenesino	
118	Og	oganeson	



5

ENLACES QUÍMICOS

1. INTRODUCCIÓN

Los electrones de valencia

La naturaleza de los enlaces químicos

2. CONCEPCIÓN DE LOS ENLACES QUÍMICOS Y SÍMBOLOS DE LEWIS

3. EL ENLACE IÓNICO

4. EL ENLACE COVALENTE

Polaridad de los enlaces

Carácter iónico parcial

5. EL ENLACE METÁLICO

6. ESTRUCTURAS DE LEWIS DE SUSTANCIAS MOLECULARES Y SUSTANCIAS IÓNICAS

Sustancias moleculares

Las estructuras de Lewis y la regla del octeto

Iones y compuestos iónicos

Resonancia

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos la naturaleza de las uniones químicas, a través de los distintos enlaces que se pueden establecer entre las partículas que se unen.



Cap. 4

En el mundo que nos rodea estamos en contacto con infinidad de sustancias que se encuentran en distintos estados de agregación. Sabemos que estas sustancias están formadas por moléculas o bien por retículos cristalinos. Así, tenemos sustancias moleculares cuyas moléculas están formadas por átomos del mismo elemento como H_2 , N_2 , Cl_2 , o de elementos distintos como H_2O , CO_2 , NH_3 . También hay sólidos como el diamante, la sal de mesa ($NaCl$), o los metales, que son agregados de numerosos átomos o iones. La existencia de todas estas sustancias nos lleva a suponer que de alguna manera los átomos de los diversos elementos se unen entre sí para formar sustancias diferentes.

Las primeras ideas acerca de la formación de los enlaces químicos fueron aportadas por Berzelius hacia 1812. Según su teoría, los átomos de los distintos elementos poseían polos eléctricos predominantemente positivos o negativos. La unión se establecía entre los átomos con polos de signo contrario. Sin embargo, esta teoría no podía explicar la existencia de moléculas formadas por átomos del mismo elemento, como H_2 , N_2 o Cl_2 , ya que sus átomos tendrían "polos" del mismo signo y no se atraerían.

Una de las claves que permitió establecer la naturaleza de los enlaces químicos con mayor precisión, fue el estudio del comportamiento de los gases nobles. Los gases nobles presentan escasa reactividad química, a tal punto que sus moléculas son todas monoatómicas; esta "inactividad" química de los gases nobles se atribuye a que sus átomos tienen su nivel más externo completo con 8 electrones cada uno (2 electrones en el caso del helio).

Actualmente, el modelo orbital sugiere para estos átomos una C.E.E. ns^2np^6 , donde n es el número cuántico principal del nivel más externo ($1s^2$ para el helio). En virtud de esta característica de la estructura electrónica más externa, Kossel y Lewis sugirieron en 1916 que en una gran variedad de compuestos químicos los átomos de muchos elementos (en particular los representativos de los períodos 1 y 2 de la Tabla Periódica) se hallan combinados de modo tal que sus estructuras electrónicas más externas tienen 8 electrones, salvo el hidrógeno que adopta la configuración del helio con solo 2 electrones.

Lewis llamó a esta característica "la regla de ocho" y Langmuir -quien en 1919 hizo aportaciones muy importantes a la concepción de enlace químico de Lewis- la denominó "regla del octeto", tal como se la conoce hoy.

Lewis postuló que estos electrones, sea que participen en enlaces químicos o no, están organizados de a pares, llamando a esta característica la "regla de dos". Se conocen muy pocas excepciones a esta regla, salvo, naturalmente, en compuestos cuyas partículas constituyentes tienen número impar de electrones, y las hay muchísimas a la regla del octeto (en particular, cuando están presentes elementos de los períodos 3 y mayores de la Tabla Periódica). En la actualidad los científicos utilizan modelos para comprender el enlazamiento químico basados en la Mecánica Cuántica, en especial cuando se requiere información cuantitativa. Para estudios cualitativos suele ser suficiente un tratamiento más simple y descriptivo como el aportado por Kossel, Lewis y Langmuir y que describiremos en este capítulo, limitando nuestras consideraciones a los elementos representativos.

Los electrones de valencia

Hemos descrito que los átomos de los elementos de un mismo Grupo de la Tabla Periódica, a excepción del helio, tienen igual número de electrones en su nivel más externo. Dado que las propiedades químicas de los elementos de un Grupo son similares, podemos inferir que hay una relación entre las propiedades químicas y el número de electrones más externos. Sólo esos electrones parecen intervenir en la formación de los enlaces químicos y se los suele denominar **electrones de valencia**. En los elementos representativos los electrones de valencia son los que constituyen la configuración electrónica externa (C.E.E.).

En la Tabla 5.1 se muestra la expresión general de la C.E.E. y el número de electrones de valencia, para los Grupos que comprenden a los elementos representativos. Como podemos observar, los átomos de los elementos de un mismo Grupo tienen igual número de electrones en su nivel más externo, que además coincide con el último dígito del Grupo.

Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
CEE	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Electrones de valencia	1	2	3	4	5	6	7	8

Tabla 5.1: Expresión general de la CEE y del número de electrones de valencia de los elementos representativos, donde n es el número cuántico principal del nivel más externo.

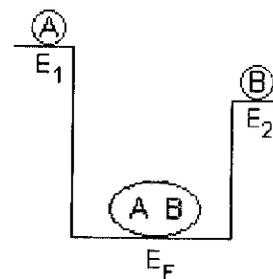
La naturaleza de los enlaces químicos

La formación de una unión química implica un reordenamiento de los electrones de valencia de los átomos que se unen, para dar lugar a una estructura de menor energía y por lo tanto más estable. Esto significa que en el proceso de unión entre dos átomos se libera cierta cantidad de energía (**energía de enlace**). Por ejemplo, cuando dos átomos A y B cuyas energías son E_1 y E_2 , se unen para formar una sustancia AB, la energía final E_F es menor que la de los átomos individuales.

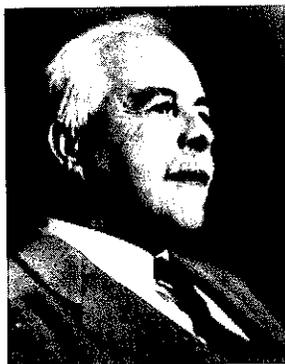
En las uniones químicas existen fuerzas de naturaleza electrostática, debidas a interacciones entre partículas cargadas. Como sabemos, las fuerzas pueden ser de repulsión (cargas de igual signo) o de atracción (cargas de signo opuesto).

El enlazamiento químico es, en buena medida, de naturaleza electrostática. Los "cores" de ambos átomos que participan en el enlace, a una cierta distancia entre sí, pueden atraerse tanto con sus propios electrones de valencia como con los electrones de valencia del otro átomo. Y en efecto lo harán, si durante el proceso se libera energía a los alrededores.

El predominio de la interacción atractiva ocurrirá hasta que ambas entidades estén lo suficientemente cerca como para que operen fuerzas electrostáticas de repulsión entre los "cores" (ambos con carga positiva) y/o entre los electrones (todos con carga negativa). La distancia



Formación del enlace AB



Gilbert Newton Lewis

Nació el 23 de octubre de 1875 (Weymouth, EEUU). Transcurrió la mayor parte de su vida siendo profesor de Fisicoquímica en la Universidad de California en Berkeley. Murió en su laboratorio, el 23 de marzo de 1946.

Se destacó por sus teorías acerca de las uniones químicas y también por sus aportes a la teoría del comportamiento de los ácidos y de las bases.

“core-core” donde la energía es mínima se denomina *longitud de enlace* y la energía que debería entregarse para separar a ambas entidades –de igual magnitud a la energía liberada en el proceso– se denomina *energía de enlace*.

A manera de resumen de las ideas precedentes, destacamos algunas características que conducen a la formación de un enlace químico:

- La formación de un enlace implica cierto reordenamiento de los electrones de valencia de los átomos que lo forman.
- Cuando dos átomos se unen, lo hacen para alcanzar un estado más estable de menor energía. En el proceso de unión se libera energía, cuya magnitud es la misma que se requiere para la separación (energía de enlace).
- En los enlaces químicos se ponen de manifiesto fuerzas de atracción de naturaleza electrostática.

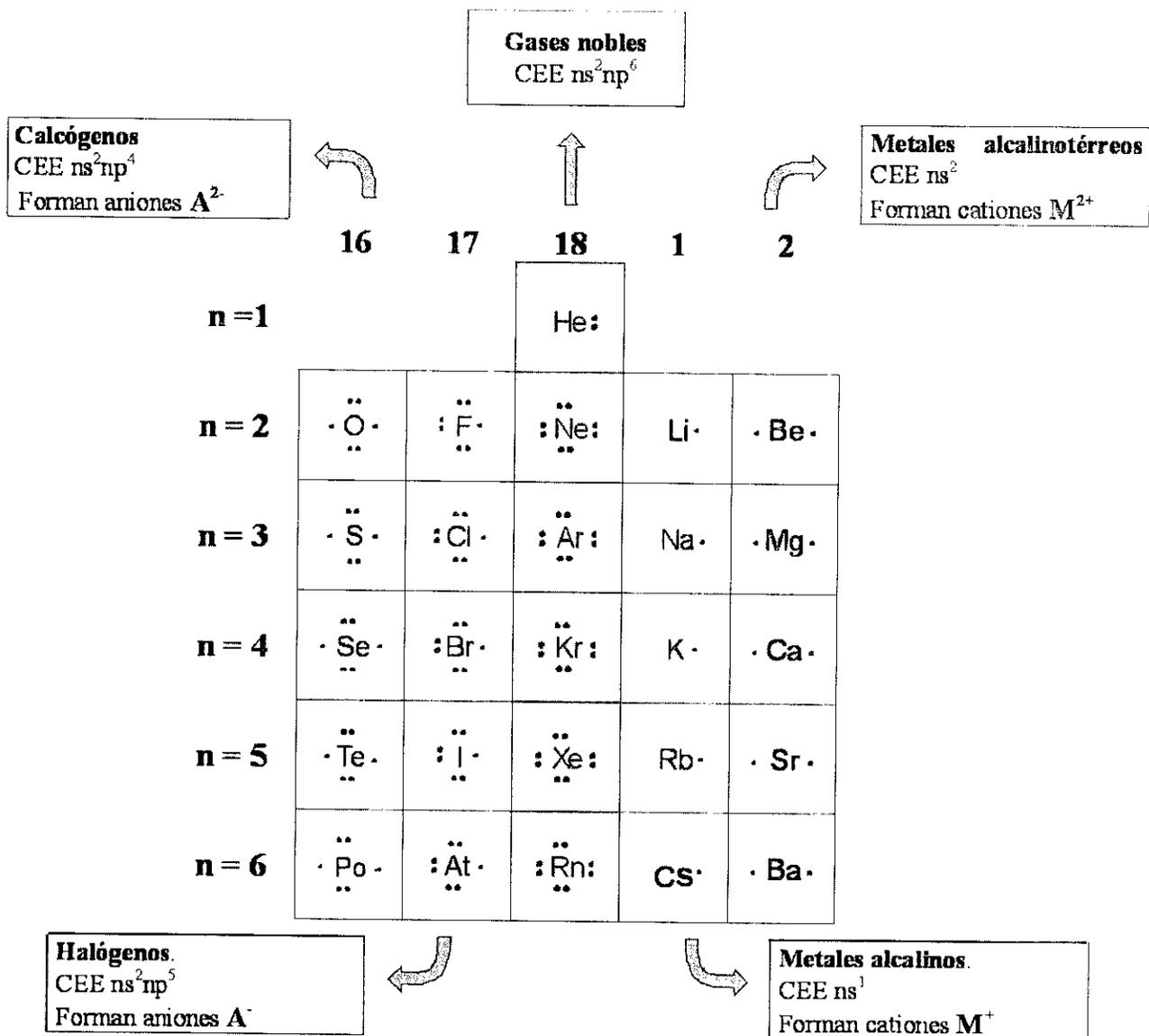
2. CONCEPCIÓN DE LOS ENLACES QUÍMICOS Y SÍMBOLOS DE LEWIS

Con el objetivo de representar en forma simple y esquemática los electrones de valencia, Gilbert N. Lewis propuso una simbología ampliamente utilizada. Consiste en escribir el símbolo del elemento, rodeado por tantos puntos o cruces como electrones de valencia tenga el elemento en cuestión. En el cuadro siguiente mostramos estos símbolos para los elementos del segundo período.

Elemento	Litio	Berilio	Boro	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	Flúor	Neón
Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
Electrones de valencia	1	2	3	4	5	6	7	8
Símbolo de Lewis	Li·	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	:Ne:

Es importante señalar que en estos diagramas el símbolo del elemento representa el centro atómico o “core” del átomo, o sea el núcleo más los electrones que no forman parte de la C.E.E.

En el esquema siguiente, representamos los símbolos de Lewis correspondientes a los gases nobles, comparados con los de los elementos de los dos grupos anteriores y de los dos posteriores de la Tabla Periódica.





En el centro del cuadro ubicamos a los gases nobles (ocho electrones de valencia, salvo el helio que tiene dos). A la izquierda de éstos están los halógenos (grupo 17) a los que sólo les falta un electrón para completar el octeto y los calcógenos (grupo 16) a los que les faltan dos. Por ejemplo, el átomo de flúor tiene un electrón menos que el átomo de neón, mientras que el átomo de oxígeno tiene dos electrones menos que el átomo de neón. Por ello, los halógenos tienen tendencia a formar aniones mononegativos y los calcógenos aniones dinegativos, ganando uno o dos electrones respectivamente, para alcanzar la configuración del gas noble que les sigue.

A la derecha de los gases nobles ubicamos a los metales alcalinos (grupo 1) y a los alcalinotérreos (grupo 2), cuyos átomos poseen uno y dos electrones de valencia, respectivamente. Por ejemplo, el átomo de litio (Li) tiene un electrón más que el átomo de helio (He), y el átomo de berilio (Be) tiene dos electrones más que el átomo de He. Así, por pérdida de un electrón, los átomos de los metales alcalinos pueden formar cationes monopositivos y los átomos de los metales alcalinotérreos, por pérdida de dos electrones, cationes dipositivos, alcanzando en ambos casos la configuración del gas noble precedente.

En otras palabras, los elementos de estos cuatro grupos (16, 17, 1 y 2) pueden alcanzar la configuración electrónica de un gas noble, por ganancia o pérdida de electrones, formando aniones o cationes respectivamente.

Los átomos de los elementos representativos que pertenecen a los grupos restantes (13, 14 y 15), tienen tres, cuatro y cinco electrones de valencia, respectivamente. Esto hace que los átomos de los elementos de estos grupos tengan poca tendencia a ganar o perder electrones para formar iones. Sin embargo, se conocen algunos iones de estos elementos como Al^{3+} o N^{3-} . La configuración de gas noble en los elementos de estos tres grupos puede ser alcanzada compartiendo electrones con otros átomos.

En principio, hay dos maneras por las cuales un átomo puede adquirir la configuración electrónica de gas noble:

- Cuando se comparten electrones entre dos átomos.
- Cuando un átomo transfiere electrones a otro.

Estas ideas condujeron a los científicos a establecer una afirmación conocida como regla del octeto.

REGLA DEL OCTETO

Los átomos de los elementos tienden a unirse entre sí compartiendo o transfiriendo electrones, de manera que su nivel más externo se complete con ocho electrones

Esta regla indica que cuando los átomos se unen, tienden a transferir o compartir el número necesario de electrones para tener ocho en su capa más externa. Si bien la validez de esta regla no es universal, pues como veremos existen excepciones, constituye una buena aproximación para una explicación elemental de cómo se establecen las uniones químicas.

Las explicaciones anteriores -basadas en la concepción de Lewis del enlace químico- no bastan para explicar todas las formas en que los átomos de todos los elementos de la Tabla Periódica se combinan químicamente, pero constituyen una buena aproximación para una descripción elemental del enlace químico. Como representaciones simbólicas se dibujan las llamadas estructuras de Lewis, a partir de los símbolos de Lewis ya descritos.

Para ordenar su caracterización, es habitual clasificar a los enlaces químicos, por ejemplo, según la diferencia de las electronegatividades entre los átomos enlazados y así serán descritos en las secciones siguientes para los elementos representativos:

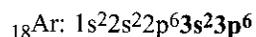
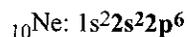
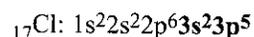
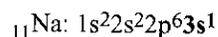
- Enlace iónico, cuando dicha diferencia es grande (típicamente involucra a no metales de electronegatividad alta y a metales)
- Enlace covalente, cuando dicha diferencia es pequeña o nula e involucra a no metales
- Enlace metálico, cuando dicha diferencia es pequeña o nula e involucra a metales

Dado que las diferencias de electronegatividades abarcan un rango continuo de valores, también hay un rango continuo de enlaces que van desde el predominantemente iónico hasta el covalente no polarizado o el metálico. Los casos intermedios consisten en enlaces polarizados. A excepción de casos extremos, no hay límites precisos para predecir cuándo un enlace tendrá características de un tipo determinado debido a que esta clasificación, como cualquier otra, es necesariamente arbitraria. Sin perjuicio de esto, daremos ejemplos que presenten la menor ambigüedad posible.

3. EL ENLACE IÓNICO

Como hemos descrito, los sólidos iónicos están formados por redes cristalinas que contienen iones de signo opuesto. Por ejemplo, el cloruro de sodio es un retículo cristalino constituido por igual número de iones Na^+ y de iones Cl^- , ya que el sistema debe ser eléctricamente neutro.

Si escribimos las respectivas configuraciones electrónicas, destacando **en negrita** las CEE, tenemos:

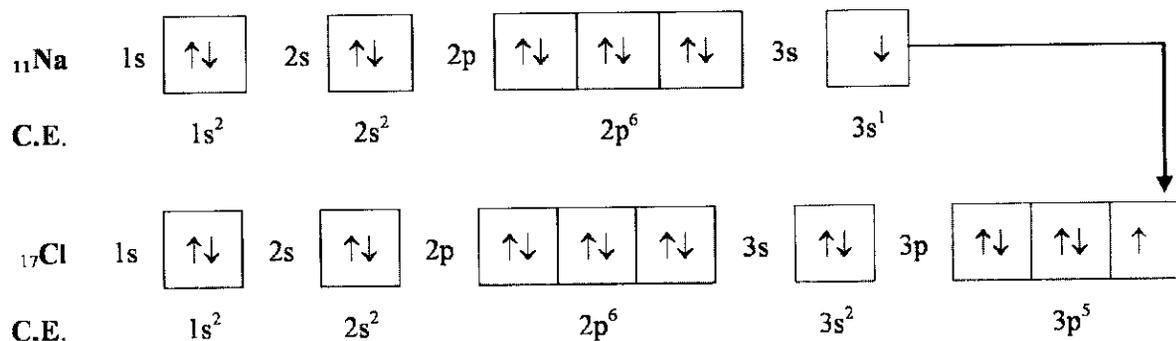


El átomo de sodio tiene un solo electrón en su nivel más externo ($3s^1$), y si se le entrega la energía de ionización necesaria, puede transformarse en el catión sodio, cuya configuración electrónica es igual a la del neón. Es decir, el Na^+ y el Ne son isoelectrónicos.

El átomo de cloro, que tiene siete electrones externos, tiende a captar un electrón para adquirir la configuración del argón, convirtiéndose en el anión Cl^- , que es isoelectrónico con el argón. Si un átomo de sodio se acerca suficientemente a uno de cloro, puede transferirle su electrón más externo, formándose simultáneamente los iones Na^+ y Cl^- . Este hecho podemos visualizarlo mediante el siguiente diagrama de cajas:



Cap.2

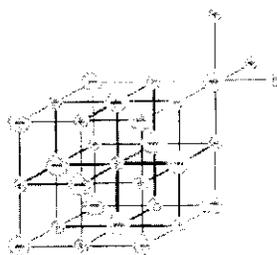


Ambos átomos adquieren simultáneamente una estructura estable, originando los iones Na^+ con diez electrones y Cl^- con 18, que tienen el mismo número de electrones que los átomos de los gases nobles Ne y Ar, respectivamente. El proceso de atracción entre ambos iones podemos representarlo según:



El catión Na^+ y el anión Cl^- se mantienen unidos por un enlace iónico. Notemos que el par $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ se simbolizó con una estructura de Lewis: a la izquierda se escribió el símbolo de Lewis del catión sodio, el cual es el símbolo químico del elemento y su carga y ningún punto o cruz, ya que dicho catión no tiene electrones de valencia, y el símbolo de Lewis del anión cloruro, donde se explicitan sus 8 electrones de valencia y a la que se encierra entre corchetes y se escribe la carga por fuera de ellos como superíndice derecho, dado que los electrones son indistinguibles y la carga pertenece al cloruro y no está adscripta a un electrón individual.

En la representación anterior se considera, por simplicidad, a un catión sodio atrayéndose con un solo anión cloruro, pero debemos aclarar que el catión atraerá a tantos aniones como pueda, y lo mismo el anión, respecto de los cationes. En particular, en un cristal de cloruro de sodio, cada catión sodio se rodea de 6 aniones cloruro y cada anión cloruro se rodea de 6 cationes sodio. El número de iones de carga opuesta alrededor de cada ion del cristal depende, entre otros factores, de la carga de cada ion y de sus tamaños relativos.

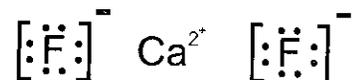


Reticulo cristalino del NaCl

ENLACE IÓNICO

Es el que se produce entre iones con carga opuesta

Veamos el ejemplo del fluoruro de calcio, cuya fórmula empírica es CaF_2 . La CEE del calcio es $4s^2$ y la del flúor es $2s^2 2p^5$. Es decir, el átomo de calcio posee dos electrones externos mientras que el de flúor posee siete. Esto nos indica que para adquirir la configuración del átomo del gas noble argón, el átomo de calcio debe ceder sus dos electrones externos. Por su parte, cada átomo de flúor necesita captar un electrón, para lograr la configuración del átomo del gas noble neón. Se producen dos enlaces iónicos que podemos representar:



De esta manera, se forma una unidad de CaF_2 el ion Ca^{2+} y los dos iones F^{-} , se mantienen unidos por fuerzas de atracción electrostáticas.

El enlace iónico se producirá entre cationes de elementos de baja energía de ionización y aniones de elementos que sean muy electronegativos. En efecto, la mayoría de los compuestos iónicos binarios están formados por la combinación de elementos de los grupos 1 y 2 (metales) con los de los grupos 16 y 17 (no metales).

4. EL ENLACE COVALENTE

Existen muchas moléculas formadas por átomos cuyos valores de electronegatividad son similares (o iguales, como en las moléculas de las sustancias simples H_2 , F_2 , o N_2). Las primeras ideas para explicar cómo se unen estos átomos fueron aportadas por G. N. Lewis, quien propuso lo siguiente:

Cuando los átomos se unen, pueden alcanzar una configuración de gas noble compartiendo entre sí pares de electrones.

El enlace covalente es la unión que se produce entre dos átomos cuando comparten uno o más pares de electrones de valencia

El enlace covalente generalmente se presenta entre átomos de elementos de alta y similar electronegatividad, como los elementos no metálicos.

Mediante diagramas de puntos, Lewis representó la estructura de muchas moléculas sencillas unidas por enlaces covalentes. Esta forma de representar las moléculas se conoce como fórmula o estructura de Lewis. A continuación mostraremos distintos ejemplos sencillos de moléculas con enlaces covalentes y sus estructuras de Lewis.

• La molécula de hidrógeno

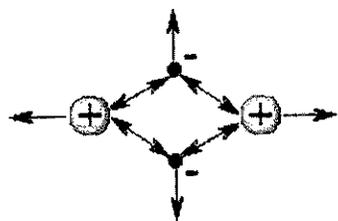
El hidrógeno (H_2) es un gas en condiciones ambientales, formado por moléculas diatómicas, es decir, constituidas por dos átomos. Cada átomo de hidrógeno posee un núcleo con un protón (con carga positiva) y un único electrón (con carga negativa) que se halla en un orbital 1s.

Cuando dos átomos de hidrógeno se aproximan aparecen fuerzas de repulsión núcleo-núcleo y electrón-electrón y fuerzas de atracción núcleo-electrón, como se muestra en la figura lateral de la página siguiente.

Según un modelo sencillo, podemos suponer que el enlace se produce cuando ambos átomos se aproximan hasta llegar a una distancia óptima. Cuando se alcanza esta distancia óptima

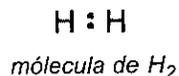
ENLACE COVALENTE

ENLACES COVALENTES SIMPLES



Fuerzas de atracción y de repulsión entre los núcleos y los electrones en la molécula de hidrógeno

cada electrón es atraído por ambos núcleos. Así se produce la unión en la cual el par de electrones es compartido por los dos átomos. Esto podemos representarlo utilizando la notación de Lewis:

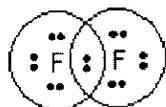


Los dos átomos de hidrógeno “comparten” un par de electrones, de modo que cada uno de ellos alcanza la configuración del gas noble He.

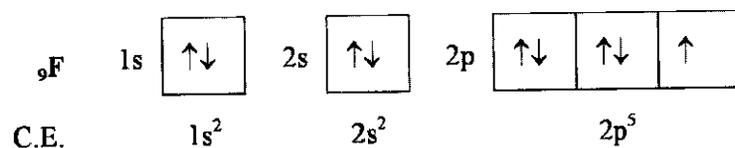
El par de electrones compartidos suele representarse, por simplicidad, mediante una línea que une ambos átomos: H–H. Como en este enlace se comparte un único par de electrones, decimos que se trata de un enlace covalente simple.

• La molécula de flúor

La molécula de flúor (F_2) está formada por dos átomos de flúor ($Z = 9$) y cada uno de ellos posee nueve electrones que distribuiremos utilizando el diagrama de cajas:



Molécula de flúor
Ocho electrones alrededor de cada átomo de flúor



La CEE del flúor es $2s^2 2p^5$, la cual nos indica que tiene siete electrones de valencia. Utilizando la simbología de Lewis, podemos representar la molécula de F_2 :



La unión se establece por un par de electrones que son compartidos por ambos átomos; de esta forma quedan ocho electrones alrededor de cada uno de ellos.

Notar que además del par de electrones de enlace se simbolizan de a pares los electrones de valencia restantes.

Los pares de electrones compartidos en una unión se denominan pares de electrones enlazantes, mientras que los pares de electrones que no forman parte de la unión reciben el nombre de pares no enlazantes o pares libres.

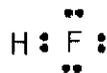
El par de electrones compartidos por los dos átomos de flúor lo representamos mediante una línea, que indica un enlace covalente simple.



Enlace covalente simple

• **La molécula de fluoruro de hidrógeno**

Como la molécula de fluoruro de hidrógeno (HF) está formada por un átomo de hidrógeno y uno de flúor, de acuerdo con la notación de Lewis escribimos:

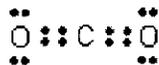


En la molécula de HF hay dos electrones alrededor del átomo de hidrógeno y ocho alrededor del de flúor, estableciéndose el enlace simple por un par de electrones compartidos entre ambos átomos. Como la electronegatividad de los átomos que forman esta unión es diferente, el par de electrones compartidos por ambos es atraído con más intensidad por el átomo de flúor que es el más electronegativo. En este caso, la nube electrónica no es simétrica sino que está desplazada hacia el átomo de flúor, y veremos más adelante que esto es importante para estudiar propiedades de las moléculas.

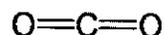
Sin embargo, esto no está sugerido en el dibujo: las estructuras de Lewis no dan cuenta de la polaridad de los enlaces.

• **La molécula de dióxido de carbono**

Esta molécula está formada por un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno (CO₂). El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia y cada átomo de oxígeno seis, dando un total de 16 electrones de valencia para dibujar la estructura de Lewis de la molécula. Escribimos los átomos en forma simétrica y distribuimos estos electrones de a pares alrededor de cada uno de ellos. Para que cada uno de los átomos alcance un octeto electrónico, el átomo de carbono debe compartir dos pares de electrones con cada átomo de oxígeno:

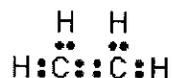


En esta molécula, decimos que el átomo de carbono está unido a cada átomo de oxígeno por un enlace covalente doble. Representamos cada unión entre el carbono y oxígeno mediante una doble línea:

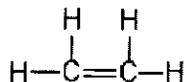


• **La molécula de etileno**

En la molécula de etileno (C₂H₄) tenemos cuatro electrones de valencia por cada átomo de carbono y uno por cada átomo de hidrógeno. Primero colocamos un par de electrones entre los átomos de carbono y los de hidrógeno. Luego, para completar el octeto de cada carbono, ubicamos los cuatro electrones restantes entre ellos, formando un enlace doble, como indicamos en la fórmula desarrollada:



fórmula de Lewis

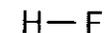


fórmula desarrollada

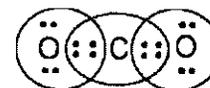


Molécula de HF

Dos electrones rodean al hidrógeno y ocho al flúor



ENLACES COVALENTES MÚLTIPLES



Molécula de CO₂

Ocho electrones alrededor de cada uno de los átomos

• **La molécula de monóxido de azufre**

En esta molécula (SO), tanto el átomo de azufre como el de oxígeno tienen 6 electrones externos. Para lograr un octeto alrededor de cada átomo, la unión se establece colocando dos pares de electrones entre el azufre y el oxígeno, formando una unión covalente doble:



En la unión covalente doble formada hay dos pares de electrones compartidos.

• **La molécula de dióxido de azufre**

En la estructura de Lewis del SO, el átomo de azufre y el átomo de oxígeno poseen dos pares de electrones libres, y ambos átomos completan el octeto electrónico. Para formar la molécula de SO₂, otro átomo de oxígeno se une al átomo de azufre, que dispone de dos pares electrónicos libres. De este modo, se forma un nuevo enlace covalente:



Aquí tenemos un ejemplo de un enlace simple donde se emplearon los electrones de valencia de un único átomo. Algunos autores denominan a este tipo de unión enlace covalente coordinado. Una vez formado el enlace, el par electrónico es compartido por ambos átomos como en cualquier otro enlace covalente.

• **La molécula de trióxido de azufre**

La molécula del trióxido de azufre (SO₃) está formada por un átomo de azufre y tres de oxígeno. Podemos simbolizar el enlace de la siguiente forma, agregando a la anterior y sobre el par no enlazado restante del azufre, un segundo símbolo de Lewis del oxígeno:



• **La molécula de nitrógeno**

El gas nitrógeno (N₂) es el componente más abundante del aire; su molécula es diatómica. Cada átomo de nitrógeno posee cinco electrones en su capa más externa y por lo tanto, en la molécula los dos átomos de nitrógeno deben compartir tres pares de electrones:



Símbolo de Lewis de un átomo de nitrógeno



fórmula de Lewis



fórmula desarrollada

Decimos entonces que el enlace es covalente triple, ya que se comparten simultáneamente tres pares de electrones entre ambos átomos, que representamos en la fórmula desarrollada mediante tres líneas que los unen.

• **La molécula de etino (acetileno)**

En la molécula de acetileno (C_2H_2) hay que distribuir en total diez electrones de valencia: dos de los dos átomos de hidrógeno y ocho de los dos átomos de carbono. Para lograr un octeto alrededor de cada átomo de carbono, éstos deben compartir entre sí tres pares de electrones, y un par con cada átomo de hidrógeno:



fórmula de Lewis



fórmula desarrollada

Existen numerosas sustancias cuyos enlaces son covalentes. Entre ellas podemos distinguir:

• **Sustancias moleculares:** Están constituidas por moléculas individuales, compuestas por átomos unidos en forma covalente. Hay una enorme variedad de sustancias moleculares, desde las más simples formadas por moléculas diatómicas, como el hidrógeno, el oxígeno, o el nitrógeno, hasta las más complejas como las proteínas, cuyas moléculas están formadas por miles de átomos. Las sustancias moleculares son muy estables y en general tienen bajos puntos de fusión y de ebullición. La mayoría de las sustancias moleculares son gases o líquidos a temperatura ambiente y las que son sólidas funden a bajas temperaturas. Prácticamente no conducen la corriente eléctrica en ningún estado de agregación.

• **Cristales covalentes:** están formados por redes atómicas, que constituyen un cristal en el que no hay moléculas individuales, sino una red cristalina formada por numerosos átomos enlazados en forma covalente. Los ejemplos típicos de sustancias que presentan esta estructura son el diamante y el grafito. Los cristales de diamante contienen sólo átomos de carbono unidos entre sí por enlaces covalentes. Constituyen una red tridimensional formada por una cantidad enorme de átomos de carbono. El grafito también está formado por átomos de carbono unidos entre sí covalentemente, pero tiene una estructura laminar mucho menos rígida.

El dióxido de silicio (SiO_2) conocido como sílice, es otro ejemplo de un cristal covalente. La forma cristalina más conocida de la sílice es el cuarzo, que es el principal componente de la arena.



Molécula de N_2

Ocho electrones alrededor de cada átomo de N



Molécula de acetileno

Ocho electrones alrededor de cada átomo de carbono y dos alrededor de cada hidrógeno



Cap. 6



Cap. 4

Polaridad de los enlaces

En el capítulo anterior hemos definido la electronegatividad como una medida de la tendencia que tienen los átomos de un elemento para atraer electrones en un enlace químico. Elementos como los no metales tienen un marcado carácter electronegativo, mientras que los metales poseen bajos valores de electronegatividad. La electronegatividad no es una magnitud que puede medirse sobre un átomo aislado, sino que sólo se pone de manifiesto cuando se produce la unión entre dos átomos.

Cuando se estudia la distribución de la carga o nube electrónica alrededor de los átomos que constituyen un enlace covalente, se encuentra que esta distribución puede ser simétrica o asimétrica. Si es simétrica decimos que el enlace es covalente no polar; si en cambio la nube es asimétrica, el enlace es covalente polar.

Enlace covalente no polar

Una unión covalente no polar se produce únicamente cuando la electronegatividad de los dos átomos que participan de la unión es la misma, es decir, si los dos átomos son del mismo elemento, como por ejemplo en las moléculas de H_2 o de N_2 . En estas moléculas, los átomos que se unen tienen la misma electronegatividad y sus núcleos atraen con la misma intensidad a los electrones de la unión. La distribución de cargas es simétrica alrededor de ambos átomos y decimos que se trata de un **enlace covalente no polar**.

En los demás enlaces covalentes formados por átomos de distintos elementos, el par de electrones de la unión no es compartido en forma equivalente.

Enlace covalente polar

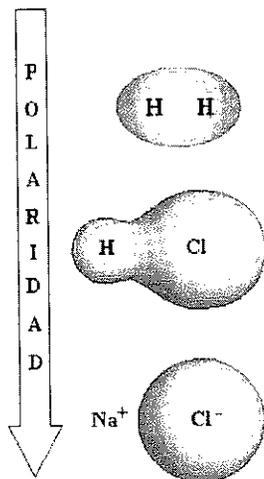
Cuando dos átomos de distintos elementos intervienen en una unión covalente, el par electrónico compartido es atraído más intensamente por el átomo más electronegativo.

Consideremos por ejemplo, una molécula diatómica formada por dos átomos de distintos elementos como la de HCl, en la que el cloro es más electronegativo que el hidrógeno. El par de electrones compartidos de la unión es más atraído por el átomo de cloro, que es el más electronegativo. Es decir, se produce un desplazamiento de carga electrónica desde el átomo de hidrógeno hacia el de cloro. Esto da como resultado una distribución desigual de cargas alrededor de los núcleos de ambos átomos.

La molécula resultante presenta una distribución de cargas asimétrica permanente, y se pueden distinguir en ella dos zonas: una de mayor densidad electrónica sobre el átomo de cloro y otra de baja densidad electrónica sobre el átomo de hidrógeno. En consecuencia, aparece una densidad de carga negativa (δ^-) sobre el átomo de cloro y una densidad equivalente de carga positiva (δ^+) sobre el de hidrógeno.

El enlace en el que el par de electrones compartidos no es atraído con igual intensidad por los dos átomos que lo forman, se denomina **enlace covalente polar**.

La polaridad de un enlace depende de la diferencia de electronegatividad de los átomos que se unen. Una unión covalente es tanto más polar cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre los átomos que la forman.



Imágenes del desplazamiento de la nube electrónica, a medida que aumenta la polaridad del enlace entre dos átomos

Si bien la molécula de HCl es eléctricamente neutra en su conjunto, está polarizada y por lo tanto recibe el nombre de **molécula polar**, porque su único enlace es polar.

Si la diferencia de electronegatividad entre los átomos es muy grande, se presenta un caso extremo en el que puede haber una cesión de electrones por parte de un átomo hacia otro. Esto ocurre en el cloruro de sodio (NaCl) en que el átomo de cloro es mucho más electronegativo que el del sodio (ver tabla 4.6). En este caso se produce un enlace que podemos representar con la nube electrónica alrededor del núcleo de cloro formando el anión cloruro (Cl^-) y con el átomo de sodio convertido en el catión Na^+ , como veremos más adelante.

El momento dipolar

Todo enlace polar constituye un dipolo eléctrico. Un dipolo eléctrico está constituido por dos polos, donde están situadas dos cargas eléctricas de igual magnitud (q), una positiva y otra negativa, separadas a cierta distancia (d). Los dipolos se caracterizan mediante un vector denominado momento dipolar, que se simboliza con la letra griega μ (mu) y una flecha en la parte superior ($\vec{\mu}$).

Las magnitudes como la velocidad, la fuerza o el momento dipolar, en las cuales hay que especificar la intensidad, dirección y sentido, son magnitudes vectoriales y se caracterizan mediante un vector, representado por una flecha. La intensidad de la magnitud es el módulo o longitud del vector, la dirección viene dada por la recta que contiene al vector y el sentido está indicado por la punta de la flecha. El vector cuyo módulo es cero, se denomina vector nulo y es el único que no tiene dirección específica. Se simboliza $\vec{0}$.

Para describir el vector momento dipolar, es necesario dar su módulo que indicamos $|\vec{\mu}| = \mu$, su dirección y su sentido.

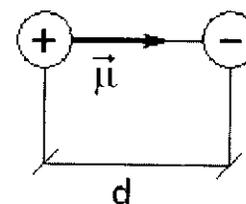
Es un vector que se dirige desde el centro de la carga positiva hacia el centro de la negativa y cuyo módulo (μ) es igual al producto del valor absoluto de la carga situada en cualquiera de los polos, por la distancia que los separa

$$|\vec{\mu}| = \mu = |q| \times d$$

Si bien la unidad para expresar el módulo del momento dipolar en el S.I. es coulomb \times metro ($\text{C} \times \text{m}$), la unidad más utilizada es el Debye (D). El nombre se debe al físico holandés Peter Debye y se relaciona con el S.I., mediante:

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

En todo enlace polar la distribución asimétrica de cargas genera dos polos, uno con carga positiva y otro con una carga negativa de igual magnitud. El polo positivo está sobre el átomo menos electronegativo del enlace y el negativo sobre el más electronegativo.



Momento dipolar

MOMENTO DIPOLAR $\vec{\mu}$



Representación del momento dipolar de un enlace polar ($\vec{\mu}$)

A cada enlace polar se le asigna un momento dipolar ($\vec{\mu}$), que se representa mediante un vector con origen en el polo positivo y extremo en el negativo.

El módulo del momento dipolar de un enlace es una medida de su polaridad: un enlace será tanto más polar cuanto mayor sea el módulo de su momento dipolar.

Carácter iónico parcial

Los enlaces covalentes no polares y los enlaces iónicos son dos extremos entre los cuales se sitúan los enlaces covalentes polares. Por consiguiente, podemos decir que entre un enlace covalente polar y un enlace iónico hay toda una serie de enlaces con mayor o menor proporción de carácter iónico. En otras palabras, un enlace covalente polar tiene cierta proporción de carácter iónico.

La polaridad de una unión depende de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que la constituyen y es una medida del carácter iónico de la misma. Cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre los átomos que se unen, mayor es la polaridad del enlace y mayor su carácter iónico. Sobre bases experimentales, Linus Pauling determinó el porcentaje de carácter iónico de distintos enlaces, teniendo en cuenta la diferencia de electronegatividad de los átomos que los forman.

No es posible establecer una regla única que permita decidir si un enlace es covalente o iónico, dado que todo enlace covalente polar tiene un cierto carácter iónico. Sólo podemos decir que un enlace es predominantemente covalente o predominantemente iónico.

En general, cuando un enlace está formado por átomos de no metales, cuya electronegatividad es similar, la diferencia de electronegatividad es pequeña y el enlace es predominantemente covalente. Si en cambio, la unión está constituida por un átomo de un metal y de un no metal, la diferencia de electronegatividad es alta y la unión es predominantemente iónica.

Linus Pauling

Nació en EEUU en 1901.

Su libro "La naturaleza de la unión química", fue una contribución muy importante acerca de los enlaces entre los átomos. En 1954 recibió el premio Nobel de Química, por sus investigaciones acerca de la genética química.

Fue un gran luchador contra los ensayos con armas nucleares, a tal punto que en 1962 recibió el premio Nobel de la Paz.

Murió en 1994.

5. EL ENLACE METÁLICO

La mayor parte de los elementos químicos (aproximadamente el 80%), son metales. Los metales y sus aleaciones presentan propiedades físicas y químicas particulares que los distinguen de las demás sustancias.

- **Brillo metálico:** el brillo característico de los metales se atribuye a que, en general, sus superficies pulidas no absorben la luz, sino que la reflejan.
- **Ductilidad y maleabilidad:** los metales pueden ser estirados en hilos (son dúctiles) o transformados en delgadas láminas (son maleables) con relativa facilidad, cosa que no ocurre con los sólidos no metálicos.
- **Conductividad:** los metales son buenos conductores del calor y de la electricidad, lo que sugiere que en sus estructuras deben existir electrones que gocen de cierta libertad de movimiento.

- **Emisión de electrones:** en determinadas condiciones, los metales tienen la propiedad de emitir electrones cuando reciben energía térmica (efecto termoiónico) o energía luminosa (efecto fotoeléctrico). Estos hechos refuerzan la suposición de que tienen una estructura con electrones relativamente libres.

Estas propiedades de los metales nos sugieren que sus átomos deben estar unidos de una manera especial. Sus propiedades físicas y químicas están estrechamente vinculadas con el tipo de enlace que presentan. Además, todos los átomos de los elementos metálicos poseen muy baja electronegatividad y baja energía de ionización, por lo que tienen gran tendencia a formar cationes.

Con el objeto de explicar las propiedades singulares de los metales, podemos imaginar que los átomos de un metal constituyen una red cristalina formada por un conjunto de iones positivos (retículo catiónico), y una nube de electrones. Estos electrones que son los más débilmente unidos al núcleo de cada átomo, gozan de cierta "independencia" para moverse a lo largo de toda la red. Diremos entonces que estos electrones se pueden deslocalizar en las tres dimensiones de la red, manteniendo siempre la electroneutralidad. No están asociados con ningún "core" en especial, sino que forman una especie de nube electrónica que pertenece por igual a todos los átomos del cristal metálico.

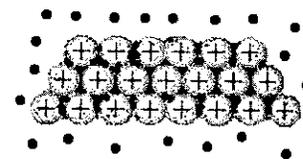
En estos cristales metálicos los iones positivos poseen posiciones fijas, mientras que los electrones "se mueven" con relativa facilidad en el cristal. El sistema mantiene su estabilidad debido a la atracción existente entre los iones del retículo catiónico y la nube electrónica.

La alta conductividad térmica y eléctrica se debe justamente a la presencia de estos electrones relativamente libres. Al entregarle calor a un metal, éste lo absorbe aumentando la energía cinética de los electrones lo que les permite moverse más rápidamente a través del cristal, cediendo parte de la energía y calentando las zonas más frías.

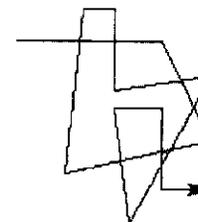
Los electrones gozan de cierta libertad de movimiento al azar a través del retículo cristalino. Debido a la naturaleza aleatoria del movimiento no hay, en promedio, un transporte neto de cargas. ¿Qué sucede si sobre un retículo metálico actúa una fuerza eléctrica externa? Sobre cada electrón va a actuar una fuerza de origen eléctrico que lo obliga a desplazarse en una dirección preferencial a través del metal. En consecuencia, se registra en promedio un transporte neto de electrones. Este desplazamiento o flujo de electrones a través de un conductor metálico constituye la corriente eléctrica y explica por qué los metales son buenos conductores de la corriente eléctrica.

La ductilidad y la maleabilidad, es decir, la facilidad con que pueden ser estirados, forjados y doblados sin quebrarse, se debe a que cuando son sometidos a altas presiones los cationes metálicos pueden "deslizarse" unos sobre otros, debido a la nube electrónica que los separa.

El brillo característico de los metales se debe a que los electrones de la superficie del metal reflejan los pequeños corpúsculos que forman la luz, denominados fotones.



Representación física de la unión metálica



Movimiento aleatorio de los electrones en un metal

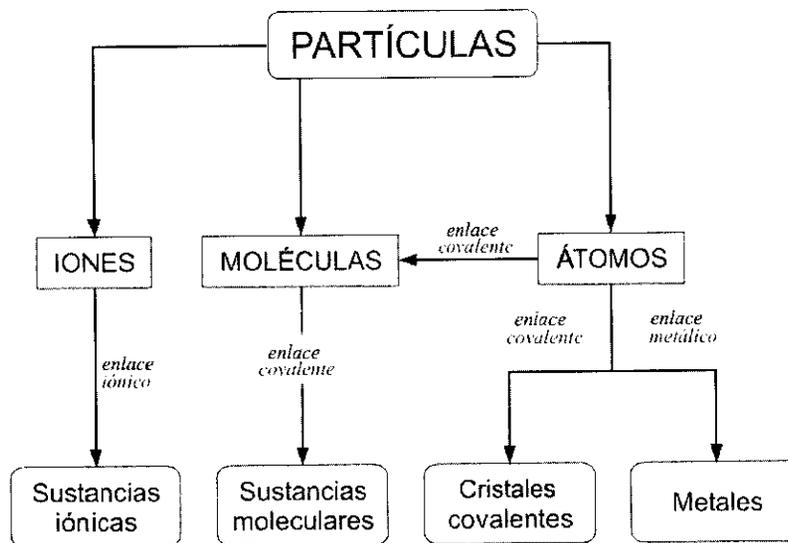


Transporte neto de carga

RESUMIENDO

En este capítulo hemos analizado las uniones que existen entre iones en las sustancias iónicas, o entre átomos en las sustancias covalentes y los metales. En otras palabras, las sustancias tienen diferente estructura según el tipo de partículas que las componen. Mediante el conocimiento de las partículas constitutivas de una sustancia, es posible determinar su estructura y relacionarla con las propiedades que presenta.

En el siguiente diagrama resumimos los diversos tipos de sustancias, según la clase de partículas que las componen.



6. ESTRUCTURAS DE LEWIS DE SUSTANCIAS MOLECULARES Y SUSTANCIAS IÓNICAS

Sustancias moleculares

Como hemos descrito, la representación esquemática de las moléculas indicando mediante puntos todos los electrones de valencia que rodean a cada átomo, recibe el nombre de fórmula o estructura de Lewis. En ellas, los pares de electrones compartidos se indican mediante un par de puntos situados entre los átomos que se unen. Por ejemplo, la molécula de flúor presenta un par de electrones compartidos que indicamos mediante un par de puntos ubicados entre los dos átomos. Las estructuras de Lewis indican cómo están unidos los átomos unos con otros, pero no muestran las formas de las moléculas.

La estructura de Lewis de una molécula se puede escribir de distintas maneras. Por ejemplo, la estructura de Lewis de la molécula de agua (H_2O), puede escribirse de dos formas distintas según la



Estructura de Lewis de la molécula de flúor

manera de disponer los átomos en la molécula, como se muestra en la figura adjunta. En esta estructura, el átomo de oxígeno contribuye con seis electrones de valencia y cada átomo de hidrógeno con uno. Usualmente se efectúa una distribución de los átomos de la manera más simétrica posible.

Si bien todos los electrones son indistinguibles, por razones didácticas en esta sección diferenciaremos los electrones de cada átomo. Por ejemplo, en la molécula de agua hemos representado los electrones del hidrógeno con círculos y los del oxígeno con puntos. Esta técnica puede ser útil para aprender a escribir estructuras de Lewis, aunque una vez escritas lo correcto es simbolizar a todos los electrones de la misma forma, como se mostró en la sección anterior.

La molécula de metano (CH_4) está formada por un átomo de carbono que tiene cuatro electrones de valencia y cuatro átomos de hidrógeno, con uno cada uno. La estructura de Lewis de la molécula de metano nos indica que todos los electrones de valencia forman parte de las uniones que establece el carbono con los átomos de hidrógeno, por pares de electrones compartidos. Esta molécula tiene cuatro enlaces covalentes simples (C-H).

En las estructuras de Lewis de algunas moléculas como la de hidrógeno (H_2) o la de metano (CH_4) todos los electrones de valencia están comprometidos en uniones. Existen otras moléculas como la de flúor (F_2), la de agua (H_2O) o la de amoníaco (NH_3), en las cuales hay pares de electrones que forman el octeto pero no están compartidos entre los átomos que intervienen en las uniones.

Los pares de electrones que quedan sin compartir luego de establecidas las uniones suelen denominarse pares de electrones no enlazantes o pares libres. Si bien los pares de electrones libres no están directamente involucrados en la formación de las uniones, deben figurar en las estructuras de Lewis. Como veremos en el próximo capítulo, estos electrones juegan un papel muy importante en la determinación de la forma de las moléculas.

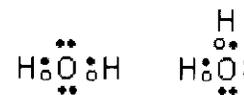
Para escribir las estructuras de Lewis de una molécula, debemos representar su fórmula indicando los electrones de valencia de todos los átomos de manera que haya ocho electrones alrededor de cada uno, a excepción del hidrógeno que sólo puede tener dos.

A lo largo de este capítulo presentaremos una manera sistemática de escribir las estructuras de Lewis de distintos tipos de sustancias.

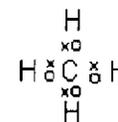
• Oxoácidos

Para escribir la estructura de Lewis de un oxoácido como el ácido carbónico (H_2CO_3), sugerimos seguir los siguientes pasos:

- 1) Ubicar en el centro el símbolo del átomo menos electronegativo distinto del hidrógeno (el carbono en nuestro ejemplo) y luego colocar a su alrededor los átomos de oxígeno. Por último, colocar los átomos de hidrógeno al lado de los de oxígeno (Esquema 1).
- 2) Considerar el número de electrones de valencia de cada átomo. El átomo de carbono tiene cuatro electrones, cada átomo de hidrógeno tiene un electrón y cada átomo de oxígeno seis.

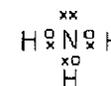


Dos maneras diferentes de escribir la estructura de Lewis de la molécula del agua



Estructura de Lewis de la molécula de metano

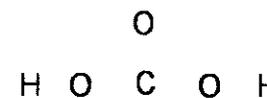
PARES ELECTRÓNICOS LIBRES



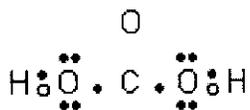
Estructura de Lewis de la molécula de amoníaco. El átomo de nitrógeno tiene un par de electrones libres

En el apéndice de este capítulo figura la nomenclatura de los distintos compuestos inorgánicos

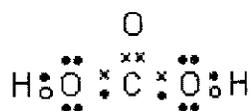
Estructura de Lewis del ácido carbónico



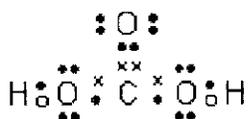
Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3



Esquema 4

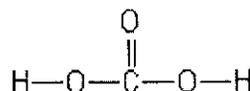
3) Comenzar representando el electrón de cada átomo de hidrógeno, por ejemplo, mediante círculos. Luego ubicar, con puntos, los seis electrones de cada uno de los átomos de oxígeno que están unidos a los átomos de hidrógeno (Esquema 2).

De esta manera cada átomo de hidrógeno adquiere una configuración electrónica externa con dos electrones igual a la del átomo de helio, que es el gas noble más próximo. Además, cada hidrógeno establece una unión covalente simple con cada átomo de oxígeno al que se une.

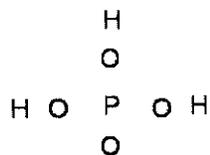
4) Representar, mediante cruces, los cuatro electrones del átomo de carbono, de forma tal que dos de los mismos completan el octeto de los átomos de oxígeno y los otros dos se ubican entre el átomo de carbono y el de oxígeno restante (Esquema 3). En consecuencia, el átomo de carbono queda con seis electrones a su alrededor, faltándole dos para completar el octeto.

5) Colocar los electrones del tercer átomo de oxígeno completando el octeto del átomo de carbono mediante un par electrónico, formando con el carbono una unión covalente doble. (Esquema 4). De esta manera obtenemos la estructura de Lewis, donde todos los átomos quedan con ocho electrones a su alrededor, salvo los de hidrógeno que tienen dos.

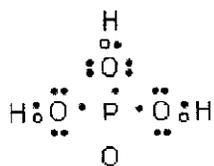
El átomo de carbono comparte un par de electrones con cada uno de los dos átomos de oxígeno ubicados en este caso en los laterales, y dos pares con el átomo de oxígeno ubicado en este ejemplo en la parte superior, formando con él un enlace covalente doble. En la molécula de ácido carbónico, hay dos enlaces covalentes simples (O-H), dos covalentes simples (C-O) y uno covalente doble (C=O), como indicamos en la fórmula desarrollada:



Estructura de Lewis del ácido fosfórico



Esquema 1



Esquema 2

A continuación, construiremos la estructura de Lewis del ácido fosfórico (H_3PO_4).

1) En primer lugar distribuimos los átomos colocando el átomo de fósforo (menos electronegativo que el oxígeno) en el centro rodeado por los cuatro átomos de oxígeno, y cada uno de los tres átomos de hidrógeno al lado de uno de oxígeno (Esquema 1).

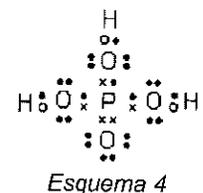
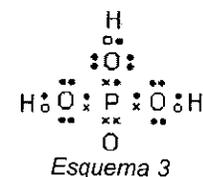
2) Cada átomo de hidrógeno tiene un electrón de valencia, cinco electrones el átomo de fósforo y cada oxígeno seis.

3) Representamos el electrón de cada átomo de hidrógeno (círculos) y luego los seis electrones de cada átomo de oxígeno (puntos) que está unido a un hidrógeno (Esquema 2).

4) Representamos los cinco electrones del átomo de fósforo (cruces), tres completando el octeto de los átomos de oxígeno y los otros dos con el otro átomo de oxígeno (Esquema 3). Como podemos observar, el átomo de fósforo está rodeado por ocho electrones, formando tres uniones covalentes simples con tres átomos de oxígeno.

5) Ahora colocamos los seis electrones del átomo de oxígeno restante completando su octeto por unión con el átomo de fósforo. (Esquema 4).

Así obtenemos la estructura de Lewis, en la que cada átomo de hidrógeno está rodeado por dos electrones y los demás por ocho. De esta forma, en la molécula del ácido fosfórico hay cuatro enlaces simples P-O y 3 simples O-H.



Las estructuras de Lewis y la regla del octeto

La denominada regla del octeto tiene validez limitada, ya que en general, puede aplicarse satisfactoriamente para los elementos representativos de los periodos 1 y 2. Aún en moléculas formadas por átomos de elementos representativos, hay átomos a cuyo alrededor hay un número menor o mayor de ocho electrones.

Veamos casos donde el átomo central no quede con C.E.E. de gas noble:

a) Átomos con menos de ocho electrones

Los átomos que tienen un número de electrones de valencia menor que cuatro, suelen formar enlaces covalentes con menos de ocho electrones a su alrededor. En el segundo período tenemos dos ejemplos típicos: el berilio y el boro, que forman compuestos covalentes como el cloruro de berilio (BeCl_2) y el tricloruro de boro (BCl_3). Sus estructuras de Lewis se muestran en los diagramas adjuntos, donde podemos observar que el átomo de berilio sólo tiene cuatro electrones a su alrededor y el de boro seis.

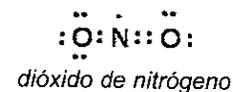
Por otra parte, en las moléculas en las cuales el número total de electrones externos es impar, también hay átomos a cuyo alrededor hay menos de ocho electrones. Ejemplos de este tipo de moléculas, son el monóxido de nitrógeno (NO) cuyo número total de electrones externos es 11, el dióxido de nitrógeno (NO_2) con un total de 17 y el dióxido de cloro (ClO_2) con 19. Sus estructuras de Lewis se obtienen aproximándose lo más posible a la regla del octeto.

En general, las moléculas que poseen uno o más electrones no apareados, como los tres últimos ejemplos, son atraídas por un campo magnético y se las denomina paramagnéticas.

b) Átomos con más de ocho electrones

Hay algunas moléculas en las que un átomo central está ligado a más de cuatro átomos por enlaces covalentes y está rodeado por más de ocho electrones. A partir del tercer período, hay algunos elementos cuyos átomos constituyen moléculas estables en las cuales tienen más de ocho electrones a su alrededor. El pentacloruro de fósforo (PCl_5) y el hexafluoruro de azufre (SF_6) son dos ejemplos de tales moléculas. En ellas, el fósforo y el azufre están rodeados por cinco y seis pares de electrones respectivamente.

A pesar de estas excepciones que limitan el uso de la regla del octeto, debemos convenir que igualmente es de gran utilidad para obtener las fórmulas desarrolladas de muchas sustancias y explicar de manera sencilla sus enlaces.

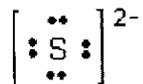


Iones y compuestos iónicos

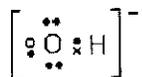
• Iones monoatómicos

Los cationes monoatómicos, que han perdido sus electrones de valencia, se indican mediante su símbolo y la carga positiva como superíndice. Por ejemplo: K^+ , Ca^{2+} .

La estructura de Lewis de un anión monoatómico, se escribe representando mediante puntos los electrones de valencia, de a pares, alrededor del símbolo del átomo. Luego se encierra el conjunto entre corchetes, indicando la carga del ion como superíndice. Por ejemplo, el anión sulfuro (S^{2-}) que se forma cuando el átomo de azufre gana dos electrones, tiene dos cargas negativas. Como el átomo de azufre tiene seis electrones de valencia, el número total de electrones del ion sulfuro es ocho, que se distribuyen de a pares alrededor del símbolo del azufre. Su estructura de Lewis se escribe encerrando el conjunto entre paréntesis e indicando la carga negativa como se muestra en la figura adjunta.



Estructura de Lewis del ion sulfuro



anión hidróxido

• Iones poliatómicos

El procedimiento para escribir las fórmulas de Lewis de iones poliatómicos (dos o más átomos), no difiere esencialmente del descripto para escribir las de las moléculas.

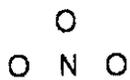
Aniones

El ion hidróxido (OH^-), tiene una carga negativa; el átomo de oxígeno tiene seis electrones de valencia y el del hidrógeno uno, y el número total de electrones del anión es ocho. Estos electrones, representados mediante símbolos, los distribuimos de manera que haya ocho electrones alrededor del átomo de oxígeno y dos alrededor del átomo de hidrógeno. El electrón que le confiere la carga al anión está representado en este ejemplo por un círculo, el del hidrógeno por una cruz y los del oxígeno mediante puntos. Se encierra el conjunto entre corchetes indicando la carga negativa como superíndice.

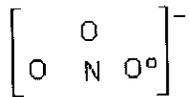
Para escribir las estructuras de Lewis de aniones constituidos por más de dos átomos, como por ejemplo el ion nitrato (NO_3^-), es conveniente seguir los siguientes pasos:

- 1) Colocar el átomo de nitrógeno en el centro rodeado en forma simétrica por los tres átomos de oxígeno (Esquema 1).
- 2) Considerar el número de electrones de valencia de cada átomo. El átomo de nitrógeno tiene cinco electrones de valencia y cada átomo de oxígeno seis. Por tratarse de un anión monovalente hay además un electrón en exceso, que le confiere al anión la carga negativa.
- 3) Colocar un electrón (mediante un círculo) por cada carga negativa del anión en los átomos de oxígeno, sin que participe en la unión con el nitrógeno. En nuestro ejemplo el ion tiene una sola carga negativa por lo que colocamos un electrón del lado externo del oxígeno de la derecha. Luego, encerrar el grupo de átomos entre corchetes indicando la carga del anión con un signo (-) como superíndice (Esquema 2).

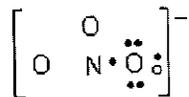
Estructura de Lewis del ion nitrato



Esquema 1



Esquema 2



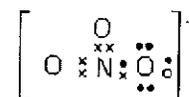
Esquema 3

4) Representar mediante puntos los electrones de valencia del átomo de oxígeno que contiene el electrón en exceso colocado en el paso anterior. En nuestro ejemplo ubicamos los seis electrones de valencia del oxígeno de la derecha (Esquema 3).

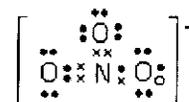
5) Representar con cruces los electrones de valencia del átomo central. De esta forma el átomo de oxígeno que tiene la carga en exceso completa su octeto y alrededor del átomo de nitrógeno hay seis electrones, faltándole dos para llegar a los ocho (Esquema 4).

6) Colocar con puntos los electrones de valencia de los átomos de oxígeno restantes, de manera que con un par electrónico de uno de ellos se complete el octeto del nitrógeno, formándose el enlace covalente doble N = O.

De esta manera obtenemos la estructura de Lewis, donde todos los átomos quedan con ocho electrones a su alrededor. (Esquema 5).



Esquema 4



Esquema 5

Cationes

Veamos cómo se procede para escribir la estructura de Lewis de un catión poliatómico como por ejemplo, el ion amonio (NH_4^+). Está formado por un átomo de nitrógeno, cuatro de hidrógeno y tiene una carga positiva. Como el átomo de nitrógeno tiene cinco electrones externos y los cuatro átomos de hidrógeno uno cada uno, habría que distribuir nueve electrones de valencia. Sin embargo la carga positiva del ion indica que uno de los átomos de hidrógeno ha perdido su electrón y por lo tanto sólo aportan un electrón cada uno de los tres restantes.

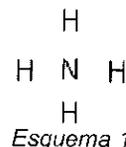
Para escribir la estructura de Lewis de este ion podemos seguir la siguiente secuencia:

1) Escribir el átomo de nitrógeno en el centro rodeado por los cuatro átomos de hidrógeno (Esquema 1).

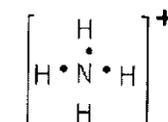
2) Escribir mediante puntos un electrón por cada uno de los tres átomos de hidrógeno y luego encerrar el grupo de átomos entre corchetes indicando la carga positiva con un signo (+) como superíndice (Esquema 2).

3) Colocar los cinco electrones de valencia del átomo de nitrógeno a su alrededor de manera que complete su octeto. De esta manera quedan ocho electrones alrededor del átomo de nitrógeno y dos alrededor de cada átomo de hidrógeno. (Esquema 3).

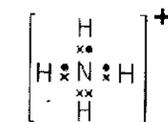
Estructura de Lewis del ion amonio



Esquema 1



Esquema 2



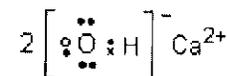
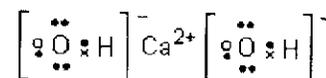
Esquema 3

• Hidróxidos

Los hidróxidos son compuestos sólidos cristalinos formados por un catión metálico unido a aniones hidróxidos y se representan mediante su fórmula mínima.

Para escribir la estructura de Lewis del hidróxido de calcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debemos tener en cuenta que el retículo cristalino de este compuesto está formado por una relación mínima de un ion Ca^{2+} y dos iones OH^- .

La estructura de Lewis del hidróxido de calcio se escribe representando el catión Ca^{2+} en el centro y a ambos lados los dos aniones hidróxido entre corchetes con su carga como

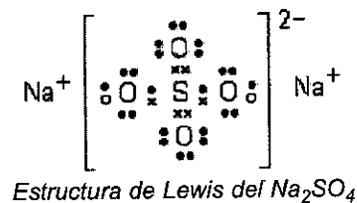


Estructuras de Lewis del hidróxido de calcio

superíndice, como se muestra en la figura. También puede escribirse en forma más simplificada, indicando el número de aniones hidróxido mediante el número 2.

• Oxosales

Las oxosales son sales oxigenadas que están formadas por retículos cristalinos que contienen cationes metálicos y aniones formados por un no metal y oxígeno. Para escribir la estructura de Lewis de una oxosal debemos tener en cuenta que el metal cede electrones transformándose en un catión y estos electrones, a su vez generan un anión.

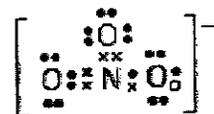


Para escribir la estructura de Lewis del sulfato de sodio debemos tener en cuenta que la fórmula mínima de esta oxosal es Na_2SO_4 . Está formada por una relación de 2 cationes sodio (Na^+) y un anión sulfato (SO_4^{2-}).

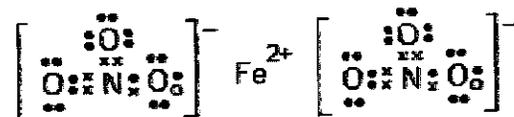
La estructura de Lewis del sulfato de sodio se escribe representando el anión sulfato entre corchetes con su carga como superíndice y los dos iones Na^+ a ambos lados, como se muestra en la figura.

Para escribir la estructura de Lewis del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, seguiremos los siguientes pasos:

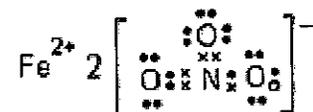
- 1) Identificar el metal y asignarle las cargas positivas de acuerdo a su estado de oxidación. En este compuesto el hierro, que es el metal, tiene estado de oxidación +2 y lo escribimos Fe^{2+} .
- 2) Escribir la estructura de Lewis del oxoanión (NO_3^-) según los pasos descritos anteriormente.



- 3) Escribir la estructura de Lewis de la oxosal colocando en la forma más simétrica posible los aniones y cationes.

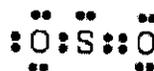


La estructura de Lewis también puede escribirse en forma más abreviada de la siguiente manera:



Resonancia

En la estructura de Lewis del dióxido de azufre (SO_2) representada a la derecha, una de las uniones entre el átomo de azufre y el de oxígeno es simple, mientras que la otra es doble. Sin embargo, datos experimentales de distancia y de energía de enlace sugieren que ambos enlaces son equivalentes.



Estructura de Lewis
del SO_2

La estructura de Lewis propuesta no concuerda con el hecho experimental y por lo tanto no representa correctamente el enlace en la molécula. Para superar esta dificultad y conservar esta herramienta sencilla de representación suelen escribirse dos estructuras de Lewis distintas, conectadas por una flecha de doble sentido donde el enlace simple y el doble están intercambiados:



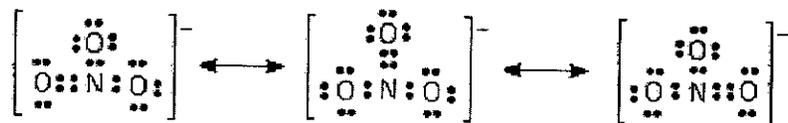
O bien mediante las fórmulas desarrolladas:



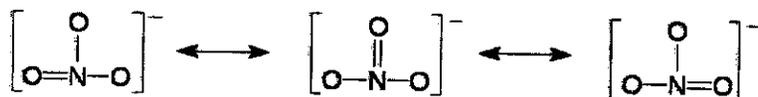
Ninguna de las dos estructuras por separado representa el enlace en la molécula de SO_2 , ni tampoco se trata de un intercambio entre estructuras, sino que se considera que la molécula real es una combinación o "híbrido" de ambas a la vez.

Cuando pueden escribirse dos o más estructuras de Lewis para una misma especie, se dice que existe resonancia y esas estructuras se denominan estructuras resonantes.

Para el ion nitrato (NO_3^-) pueden dibujarse tres estructuras resonantes que difieren en la posición del enlace covalente doble:

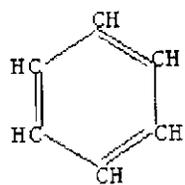


O en sus fórmulas desarrolladas:

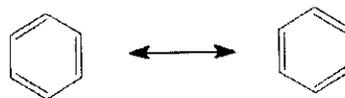


La molécula de benceno, cuya fórmula molecular es C_6H_6 , tiene la estructura de un anillo formado por seis átomos de carbono situados en el mismo plano, con tres dobles ligaduras alternadas con tres simples. Sin embargo, datos experimentales indican que todos los enlaces entre los átomos de carbono tienen la misma longitud (que es intermedia entre la de uno simple y uno doble).

Es posible escribir dos estructuras de resonancia del benceno, mediante anillos, donde cada uno de sus vértices representa un átomo de carbono unido a un átomo de hidrógeno, con los enlaces dobles ubicados en distinto lugar:



Benceno



De esta manera, los seis enlaces entre los átomos de carbono pueden considerarse equivalentes.

El ion acetato (CH_3COO^-) también se representa con dos estructuras resonantes, que difieren en la posición del enlace doble carbono - oxígeno:



EJERCICIOS

- 1_ Dadas las siguientes afirmaciones, indicar si son verdaderas o falsas:
- el enlace covalente se establece entre un elemento metálico y uno no metálico.
 - el enlace covalente simple se produce por un par de electrones compartidos entre dos átomos.
 - en una unión iónica se considera que los cationes y los aniones comparten electrones.
- 2_ Escribir los símbolos de Lewis de los siguientes átomos:
- a) Al b) Cl c) P d) Si e) Ne f) Se g) He
- 3_ Escribir las estructuras de Lewis y las fórmulas desarrolladas de las siguientes especies:
- | | |
|---|---|
| a) fluoruro de calcio (CaF_2) | e) sulfuro de sodio (Na_2S) |
| b) tetracloruro de carbono (CCl_4) | f) H_3O^+ |
| c) metano (CH_4) | g) ClO_2^- |
| d) amoníaco (NH_3) | |
- 4_ Ordenar los siguientes enlaces según su polaridad creciente, indicando sobre qué átomo está desplazado el par electrónico de la unión:
- a) O-H b) H-F c) O-Cl d) H-C
- 5_ Colocar los siguientes compuestos en orden creciente de carácter iónico: a) AlF_3 b) AlBr_3 c) AlCl_3
- 6_ Indicar cuál de los siguientes compuestos es más polar: a) HCl b) HF c) HBr
- 7_ Dado el ion sulfato (SO_4^{2-}):
- escribir su estructura de Lewis.
 - determinar el número total de electrones.
 - indicar cuál es el número total de protones de todos los núcleos del ion.
- 8_ Completar el siguiente cuadro, en cuyas primeras columnas figuran letras que representan los símbolos de los elementos.

Elemento	Z	Elemento	Z	Fórmula	Estructura de Lewis
X	12	Y	9	MgF_2	
R	17	T	1		
E	8	M	6		$\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}$
H	1	J	33		
Q		L		SiH_4	

9_ El número total de protones presentes en el anión tetatómico formado por los elementos R y T es 40. T pertenece al grupo 16 de la clasificación periódica y la CEE de R es $3s^23p^4$. Escribir la estructura de Lewis del anión.

10_ Escribir las estructuras de Lewis y las fórmulas desarrolladas de las moléculas de las siguientes sustancias:

- | | |
|---|--|
| a) dióxido de carbono (CO_2) | d) trióxido de dicloro (Cl_2O_3) |
| b) etileno (C_2H_4) | e) pentóxido de difósforo (P_2O_5) |
| c) amoníaco (NH_3) | f) sulfuro de litio (Li_2S) |

11_ Escribir la estructura de Lewis de los iones siguientes:

- | | |
|---|---|
| a) ion amonio (NH_4^+) | d) ion nitrato (NO_3^-) |
| b) ion ortofosfato (PO_4^{3-}) | e) ion carbonato (CO_3^{2-}) |
| c) ion perclorato (ClO_4^-) | |

12_ Escribir las estructuras de Lewis y las fórmulas desarrolladas de las moléculas o unidades fórmula correspondientes a las siguientes sustancias, indicando el tipo de enlace:

- | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------------------|
| a) HNO_2 | b) H_2SO_4 | c) HClO_3 | d) H_3PO_4 | e) H_2CO_3 |
| f) K_2SO_3 | g) CaCO_3 | h) KClO_4 | i) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | j) MgSO_4 |

13_ Dadas las siguientes especies, escribir sus estructuras de Lewis, y discutir la validez de la regla del octeto.

- a) NO_2 b) SO_2 c) BF_4^- d) CN^- e) SiF_4 f) SF_6

14_ Escribir estructuras de resonancia para las siguientes especies:

- a) O_3 b) SO_3 c) NO_2^- d) CO_3^{2-} e) HCOO^-

15_ Escribir los nombres de las sales formadas por los cationes que figuran en cada columna con los aniones que figuran en cada fila. Utilizar el Apéndice de este Capítulo.

	K^+	Ca^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}
Cl	1	2	3	4
Br	5	6	7	8
S²⁻	9	10	11	12
NO₃⁻	13	14	15	16
SO₃²⁻	17	18	19	20
SO₄²⁻	21	22	23	24
IO	25	26	27	28
BrO₃⁻	29	30	31	32
AsO₄³⁻	33	34	35	36

APÉNDICE DEL CAPÍTULO 5

Fórmulas y Nomenclatura de Compuestos Inorgánicos

El lenguaje de la Química es una forma de expresión especial que consiste en una serie de procedimientos lógicos y sistemáticos para nombrar y escribir los compuestos, de forma tal que la relación entre el nombre, la composición y por ende la estructura de cada especie química esté perfectamente definida.

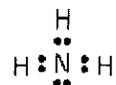
• Números de oxidación

El número de oxidación es un número, positivo o negativo, que se asigna a cada uno de los átomos de los elementos que forman un compuesto. Este número representa la carga que adquiriría un átomo si en cada una de las uniones, se le asignaran los electrones de la unión al átomo más electronegativo. Una serie de ejemplos sencillos puede ayudar a interpretar este concepto:

- En la sustancia elemental hidrógeno, dos átomos de H están unidos covalentemente para formar H_2 . El par de electrones de la unión está igualmente atraído por ambos átomos, ya que son iguales y por ende tienen la misma electronegatividad. En este caso, el número de oxidación de cada átomo de H será cero.

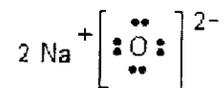


- En la sustancia amoníaco (NH_3), el N se une covalentemente a tres átomos de H, y la estructura de Lewis puede ser representada como sigue:

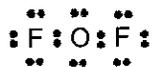


Podemos apreciar que el nitrógeno completa su octeto electrónico, compartiendo tres electrones, uno con cada átomo de hidrógeno. Si asignamos los electrones de cada unión al átomo más electronegativo de los dos (el N), éste último quedaría con una carga formal de -3. Cada átomo de H, por otra parte, quedaría con una carga formal de +1 (ya que los electrones de la unión se asignarían al N). Es importante señalar que el átomo de N posee otro par de electrones, que no participan de la unión en este compuesto. Estos electrones, entonces, no influyen en la asignación del número de oxidación. Por lo tanto, el número de oxidación del nitrógeno es (-3) y el de cada hidrógeno es (+1)

- El óxido de sodio Na_2O es un compuesto iónico que contiene oxígeno. Si analizamos su estructura de Lewis, podemos observar que está formado por dos iones Na^+ y el ion óxido (O^{2-}). El número de oxidación del O es -2 y el de cada sodio será +1. En este caso, como se trata de una sustancia iónica, la asignación del número de oxidación es más directa.

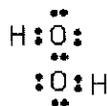


- Dado que el elemento más electronegativo es el flúor, cuando el oxígeno se halla unido al flúor los electrones del enlace deben ser asignados a este último. Veamos la estructura de Lewis de un óxido de flúor como el OF_2 , en la cual el oxígeno tiende a ceder un electrón a cada átomo de flúor.



Resulta entonces que el número de oxidación de oxígeno es +2; mientras que el del flúor es -1.

- Existen sustancias llamadas peróxidos, que se caracterizan por tener 2 átomos de oxígeno enlazados covalentemente. El peróxido de hidrógeno es conocido como agua oxigenada. Los peróxidos pueden ser covalentes o iónicos. Si analizamos la estructura de Lewis del peróxido de hidrógeno (H_2O_2):



En esta estructura cada átomo de oxígeno tiende a "captar" un electrón de cada átomo de hidrógeno, por lo cual su número de oxidación es -1. El par compartido entre los dos átomos de oxígeno no se considera, ya que la diferencia de electronegatividad entre ellos es cero.

Para los casos simples tratados en este texto, el número de oxidación y el estado de oxidación (que se representa con un número romano) son iguales.

Existen algunas reglas sencillas para su asignación:

- 1- El número de oxidación de un elemento en una sustancia elemental es cero.
Ejemplo: Na, Li, Cu, O_2 , O_3 , F_2 , Cl_2
- 2- El átomo de flúor tiene un número de oxidación -1 en todos sus compuestos.
Ejemplo: HF, NaF, CaF_2
- 3- El átomo de oxígeno tiene un número de oxidación -2, excepto cuando se une al flúor, y en los peróxidos.
Ejemplo: H_2O , CaO
- 4- El átomo de hidrógeno tiene un número de oxidación +1 en la mayoría de sus compuestos, excepto cuando se une a iones metálicos para formar hidruros, en cuyo caso su número de oxidación es -1.
Ejemplo: HCl, H_2O
- 5- Los átomos de los metales alcalinos (Grupo 1) presentan en sus compuestos número de oxidación +1 y los átomos de los metales alcalinotérreos (Grupo 2) presentan número de oxidación +2.
Ejemplo: NaCl, Na_2SO_4 , KBr, CaCl_2 , CaSO_4 , BaBr_2
- 6- Los átomos de los elementos Cl, Br y I tienen número de oxidación -1 en los compuestos binarios (como el NaCl, KI, CaBr_2). En los compuestos ternarios estos átomos pueden presentar números de oxidación +1, +3, +5 y +7.

7- Los números de oxidación de los restantes átomos que forman un compuesto se obtienen teniendo en cuenta que:

- La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una molécula neutra es 0. Este concepto se aplica también a las unidades neutras en general (compuestos iónicos además de covalentes).
Como ejemplo, podemos calcular el número de oxidación del átomo de S en el compuesto H_2SO_4 .
Como la molécula es neutra, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser 0:
 $\text{N}^\circ \text{Ox (S)} + 4 (-2) + 2 (+1) = 0$, y por lo tanto el número de oxidación del S es +6
- La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una especie iónica es igual a la carga del ion.
Para la especie iónica NO_3^- , la suma en cuestión debe ser igual a -1 (que es la carga del ion):
 $\text{N}^\circ \text{Ox (N)} + 3 (-2) = -1$, y por lo tanto el número de oxidación del N es +5

NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS

Si bien desde hace años la IUPAC recomienda el uso de su sistema, que ha sido internacionalmente adoptado, presentaremos, en algunos casos, nombres que para muchos compuestos siguen siendo de uso común. A continuación, explicaremos los tipos de compuestos básicos, y presentaremos tablas para ejemplificar los nombres de los distintos tipos de compuestos.

Especies monoatómicas

Las especies monoatómicas, como cationes metálicos o aniones no metálicos se nombran anteponiendo la palabra ion al nombre del elemento. Los cationes metálicos de los Grupos 1 y 2, como por ejemplo el K^+ , se nombran anteponiendo el término ion (ion potasio en este ejemplo). Cuando el metal tiene más de un número de oxidación, la nomenclatura antigua utilizaba las terminaciones “-oso” e “-ico” para indicar, respectivamente, el uso del menor o del mayor estado de oxidación (por ejemplo, Fe^{2+} ion ferroso, y Fe^{3+} ion férrico). IUPAC recomienda el uso de números romanos que se colocan entre paréntesis luego del nombre del metal, para indicar el estado de oxidación. Así en el ejemplo anterior, Fe^{2+} es el ion hierro (II) y Fe^{3+} es el ion hierro (III). Cuando existe un único estado de oxidación, no se lo indica con número romano; así, el ion Na^+ se nombra como ion sodio.

Los aniones monoatómicos formados por no metales se nombran utilizando la terminación “-uro” (Br^- : bromuro, H^- : hidruro, S^{2-} : sulfuro).

Compuestos binarios

Los compuestos binarios son aquellos formados por dos tipos distintos de átomos. Básicamente, se agrupan en:

Hidruros metálicos: compuestos formados por un metal (que denotaremos M) e hidrógeno, en los cuales el número de oxidación del átomo de H es -1. Contienen siempre un átomo del elemento metálico, y uno o varios átomos de H. Se nombran como hidruros de metal, y el estado de oxidación del metal (m) se coloca entre paréntesis, con números romanos.

Compuestos	Fórmula		Nombre
Hidruros metálicos	General	MH _m	hidruro de metal hidruro de metal (m)
	Ejemplos	NaH	hidruro de sodio
		CaH ₂	hidruro de calcio
		PbH ₄	hidruro de plomo (IV)
		FeH ₂	hidruro de hierro (II)
		FeH ₃	hidruro de hierro (III)

Hidruros no metálicos: compuestos formados por un no metal (que denotaremos X) e hidrógeno. Se conocen en general con el nombre de hidrácidos (nombre que deriva de ciertas propiedades químicas comunes). El H₂O, que no está incluida en la tabla posterior, puede considerarse formalmente también un hidruro no metálico. El amoníaco (NH₃) es otro ejemplo de un compuesto binario de hidrógeno que se conoce por su nombre común. En estos compuestos, el estado de oxidación del átomo de H es +1.

Compuestos	Fórmula		Nombre	Nombre común
Hidruros no metálicos (hidrácidos)	General	H _n X	nometaluro de hidrógeno	ácido no metalhídrico
	Ejemplos	HF	fluoruro de hidrógeno	ácido fluorhídrico
		HCl	cloruro de hidrógeno	ácido clorhídrico
		H ₂ S	sulfuro de hidrógeno	ácido sulfhídrico
		H ₂ Se	seleniuro de hidrógeno	ácido selenhídrico
		H ₂ Te	teluro de hidrógeno	ácido telurhídrico

Nota: los nombres comunes indicados para los hidrácidos corresponden a los compuestos disueltos en agua; se los ha detallado porque son de uso muy común; los compuestos puros (gaseosos en condiciones ambientales) se nombran como "nometaluros" de hidrógeno.

Óxidos: compuestos binarios que contienen oxígeno, en el cual el átomo de oxígeno tiene número de oxidación -2. Los compuestos binarios de oxígeno se nombran siempre como óxidos, utilizando números romanos para indicar el estado de oxidación del metal. Recordemos que cuando el metal presenta un único estado de oxidación, éste no se especifica.

En los óxidos no metálicos, también se utiliza la nomenclatura conocida como por atomicidad (o sea, el nombre del compuesto indica el número de átomos de cada elemento que lo forman).

Compuestos	Fórmula		Nombre
Óxidos metálicos	General	M _n O _m	óxido de metal óxido de metal (m)
	Ejemplos	K ₂ O	óxido de potasio
		Cu ₂ O	óxido de cobre (I)
		CuO	óxido de cobre (II)
		NiO	óxido de níquel (II)
		Ni ₂ O ₃	óxido de níquel (III)

Compuestos	Fórmula		Nombre
Óxidos no metálicos	General	X_nO_n	óxido de no metal (n) mono, di, etc, óxido de dinometal
	Ejemplos	SO	óxido de azufre (II) monóxido de azufre
		Cl ₂ O ₃	óxido de cloro (III) trióxido de dicloro
		Cl ₂ O ₅	óxido de cloro (V) pentóxido de dicloro
		Cl ₂ O ₇	óxido de cloro (VII) pentóxido de dicloro
		N ₂ O ₃	óxido de nitrógeno (III) trióxido de dinitrógeno

Sales Binarias: están formadas por un elemento metálico (que forma un catión) y un elemento no metálico (anión). Son compuestos iónicos típicos. Se nombran como “nometaluro” de metal, indicando el estado de oxidación del metal con números romanos. También se puede utilizar el sistema de nomenclatura por atomicidad (ej: CoCl₃: tricloruro de cobalto).

Compuestos	Fórmula		Nombre
Sales binarias	General	M_nX_m	nometaluro de metal nometaluro de metal (m)
	Ejemplos	NaCl	cloruro de sodio
		CaBr ₂	bromuro de calcio
		K ₂ S	sulfuro de potasio
		CoS	sulfuro de cobalto (II)
		Co ₂ S ₃	sulfuro de cobalto (III)
		PbBr ₂	bromuro de plomo (II)

Compuestos ternarios

Los compuestos ternarios son aquellos formados por tres átomos distintos. Básicamente, se agrupan en:

Hidróxidos: Son compuestos iónicos, formados por un metal y el anión OH⁻.

Compuestos	Fórmula		Nombre
Hidróxidos	General	$M(OH)_m$	hidróxido de metal hidróxido de metal (m)
	Ejemplos	NaOH	hidróxido de sodio
		$Fe(OH)_2$	hidróxido de hierro (II)
		$Fe(OH)_3$	hidróxido de hierro (III)
		$Sr(OH)_2$	hidróxido de estroncio
		$Pb(OH)_2$	hidróxido de plomo (II)
$Pb(OH)_4$	hidróxido de plomo (IV)		

Oxoácidos: Son compuestos covalentes, formados por un no metal, hidrógeno y oxígeno. La nomenclatura común, que continua siendo muy utilizada, los nombra como ácidos, e indica el estado de oxidación del no metal utilizando las terminaciones -oso e -ico, para el menor y el mayor número de oxidación, respectivamente. En el caso de los halógenos Cl, Br y I, que pueden presentar estados de oxidación +1, +3, +5 y +7, esto se indica utilizando prefijos y sufijos (hipo/-oso, -oso, -ico, per/ico).

Compuestos	Fórmula		Nombre
Oxoácidos	General	H_aXO_b	ácido no metálico ácido no metálico/ico
	Ejemplos	H_2CO_3	ácido carbónico
		HClO	ácido hipocloroso
		HClO ₂	ácido cloroso
		HClO ₃	ácido clórico
		HClO ₄	ácido perclórico
		H_2SO_3	ácido sulfuroso
		H_2SO_4	ácido sulfúrico
		HNO ₂	ácido nitroso
		HNO ₃	ácido nítrico
H_3PO_4	ácido fosfórico		

Oxosales: Son compuestos iónicos, formados por un catión metálico y un anión que contiene oxígeno y un elemento no metálico (oxoanión). La nomenclatura común las nombra como derivadas del oxoácido correspondiente, cambiando las terminaciones de la siguiente forma: si el no metal presenta su menor número de oxidación (o sea, el ácido se nombra con la terminación -oso), la sal se nombra con la terminación -ito; en cambio, si el no metal presenta su mayor número de oxidación (el ácido se nombra con la terminación -ico), la sal se nombra con la terminación -ato. El número de oxidación del metal se indica, como ya se indicó en otros compuestos, con números romanos entre paréntesis.

Compuestos	Fórmula		Nombre
	General	$M_a(XO_b)_m$	nometalito/ato de metal (m)
Oxosales	Ejemplos	Na_2CO_3	carbonato de sodio
		Na_2SO_3	sulfito de sodio
		KClO	hipoclorito de sodio
		KClO ₂	clorito de potasio
		KClO ₄	perclorato de potasio
		$Ca(IO_4)_2$	periodato de calcio
		$Ni(NO_2)_3$	nitrito de níquel (III)
		$PbSO_4$	sulfato de plomo (II)
		$Pb(SO_4)_2$	sulfato de plomo (IV)
		$FePO_4$	(orto) fosfato de hierro (III)

Hidrógenosales (sales ácidas): Son compuestos iónicos formados por un catión metálico y un anión que contiene un no metal e hidrógeno. Se las nombra utilizando la terminación -uro (similar al caso de las sales binarias), agregando la palabra "hidrógeno" para indicar que el anión contiene hidrógeno; el estado de oxidación del catión metálico se indica con números romanos entre paréntesis.

Compuestos	Fórmula		Nombre
	General	$M(HX)_m$	nometaluro de metal (m)
Hidrógenosales (sales ácidas)	Ejemplos	NaHS	hidrógenosulfuro de sodio
		$Fe(HS)_2$	hidrógenosulfuro de hierro (II)
		$Sr(HSe)_2$	hidrógenoseleniuro de estroncio
		$Pb(HSe)_4$	hidrógenoseleniuro de plomo (IV)

Compuestos cuaternarios

Son compuestos formados por átomos de cuatro elementos distintos.

Hidrógenooxosales o sales ácidas: Son compuestos iónicos formados por un catión metálico y un anión que contiene un no metal, oxígeno e hidrógeno. La forma de nombrar este tipo de compuestos es similar a la utilizada para nombrar a las oxosales, pero agregando la palabra "hidrógeno".

Compuestos	Fórmula		Nombre
	General	$M_a(H_bXO_c)_m$	hidrógenometalito/ato de metal (m)
Hidrógenooxosales (sales ácidas)	Ejemplos	$LiHCO_3$	hidrógenocarbonato de litio
		$LiHSO_3$	hidrógenosulfito de litio
		$Ca(HSO_4)_2$	hidrógenosulfato de calcio
		$Ni(HSeO_4)_3$	hidrógenoseleniato de níquel (III)
		$Fe_2(HPO_4)_3$	hidrógeno (orto) fosfato de hierro (III)
		$Fe(H_2PO_4)_2$	dihidrógeno (orto) fosfato de hierro (II)

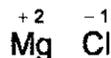
Escritura de la fórmula de los compuestos químicos

En esta sección daremos algunos ejemplos de cómo escribir las fórmulas de diferentes compuestos químicos en forma sistemática, dado su nombre.

Sales binarias:

Para escribir la fórmula empírica del cloruro de magnesio debemos proceder de la siguiente manera:

- colocar los símbolos de los elementos, ubicando siempre primero al más electropositivo. Para nuestro ejemplo, es: MgCl.
- indicar (por comodidad) los números de oxidación de los elementos involucrados:



- colocar los subíndices necesarios para cada elemento (los que indicarán cuántos átomos de cada elemento están presentes en la fórmula) de manera que la especie resultante sea neutra: en este ejemplo, $MgCl_2$.

Hidróxidos:

La fórmula de cualquier hidróxido se obtiene a partir de colocar tantos iones hidróxido como indique el número de oxidación del metal. Si el metal posee más de un número de oxidación, éste debe indicarse con números romanos entre paréntesis. Así, por ejemplo, el hidróxido de cinc se representa $Zn(OH)_2$, y el hidróxido de hierro (III) se formula $Fe(OH)_3$.

En el hidróxido de potasio, como el estado de oxidación del potasio es +1, es necesario sólo un ion hidróxido. Cuando ocurre esto último, no se debe encerrar entre paréntesis al ion hidróxido, y la fórmula se escribe KOH.

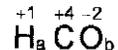
Oxoácidos:

Hemos descrito que la fórmula general de estos compuestos es H_aXO_b . Existen oxoácidos donde el subíndice correspondiente al elemento no metálico (X) no es uno, pero no los trataremos aquí.

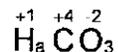
Los subíndices señalados con las letras a y b, pueden obtenerse a partir de conocer ciertas reglas.

Consideremos el ácido carbónico. Su nombre indica que es un oxoácido que contiene al elemento carbono, además de hidrógeno y oxígeno. Los números de oxidación son: para el hidrógeno +1, para el carbono +4, y finalmente -2 para el oxígeno.

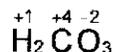
Ordenando a los elementos de acuerdo a su electronegatividad creciente y consignando los números de oxidación de los elementos, tenemos:



Si bien existen excepciones, el valor de **b** resultará ser el menor número que al multiplicar por dos (valor absoluto del número de oxidación del oxígeno), permita obtener un valor mayor a cuatro (valor absoluto del número de oxidación del carbono). En este caso ese número es tres, con lo que resulta:



Recordando que se trata de una unidad neutra el valor correspondiente de **a** debe ser dos, ya que el número de oxidación de H es +1, con lo cual tenemos:



Si consideramos los oxoácidos del nitrógeno, debemos tener en cuenta que el nitrógeno presenta varios números de oxidación positivos pero para los oxoácidos más comunes, se tienen en cuenta los números +3 y +5.

Para el ácido nitroso, su fórmula resulta ser HNO_2 , ya que dos es el menor número que, al multiplicar por el valor absoluto del número de oxidación del oxígeno, supera a tres que es el valor absoluto del número de oxidación del nitrógeno.

Similarmente, la fórmula del ácido nítrico es HNO_3 , ya que la menor cantidad de átomos de oxígeno es tres, debido que al multiplicar por tres el valor absoluto del número de oxidación del oxígeno (2), se obtiene seis, valor que supera al número de oxidación del nitrógeno, que es cinco en este compuesto.

Sales derivadas de oxoácidos, u oxosales:

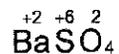
Para escribir las fórmulas correspondientes a las oxosales, las reglas generales a seguir son semejantes a las utilizadas para escribir las fórmulas de los oxoácidos, a partir de sus nombres.

Nombre de la sal: sulfato de bario.

Elementos constitutivos: bario, azufre y oxígeno, por lo cual en primer lugar podemos escribir Ba, S, O, respetando la electronegatividad creciente.

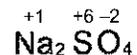
A continuación, asignamos los números de oxidación. Para el bario, +2, para el oxígeno -2, y para el azufre +6, ya que en las reglas para nombrar a este tipo de sustancias, el sufijo "ato" no sólo implica presencia de oxígeno, sino que también hace referencia al mayor número de oxidación.

Resulta evidente que el menor número que al multiplicar por dos supera seis es cuatro, con lo cual la carga del oxoanión resulta ser 2-. Por este motivo sólo se necesita un catión Ba^{2+} , para que la unidad sea neutra.



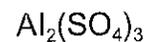
Si en lugar de bario se trabaja con la sal de sodio, variará el número de iones sodio que se necesitan. Así, el sulfato de sodio contiene dos iones sodio, ya que son necesarios dos cationes sodio por cada anión sulfato.

La fórmula de esta sal es:



En el sulfato de aluminio, los elementos son Al, S y O.

Ya hemos señalado que la carga del anión sulfato es 2-, y la carga del catión aluminio es 3+. En este ejemplo, se necesitan dos cationes aluminio y tres aniones sulfato, para que la unidad resulte neutra. Por lo tanto, la fórmula buscada es:



6 | **LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS Y SUS INTERACCIONES**

1. INTRODUCCIÓN

2. LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS

La Teoría de Repulsión de los Pares Electrónicos de Valencia

3. LA POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS

Determinación de momentos dipolares

4. INTERACCIONES ENTRE PARTÍCULAS Y PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS

Fuerzas de London

Fuerzas dipolares

Interacciones de hidrógeno

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos la forma que tienen las moléculas, para explicar fenómenos macroscópicos a partir de modelos a nivel molecular.

Muchas de las propiedades físicas y químicas que presentan las sustancias moleculares dependen de la forma que tienen sus moléculas. A través del conocimiento de la geometría molecular es posible explicar y hasta predecir el comportamiento de las sustancias.

Para representar las moléculas se suelen utilizar **modelos moleculares**, en los cuales los átomos de los distintos elementos que las forman se ubican en el espacio representados por esferas de distinto tamaño. Los modelos moleculares más comunes son dos:

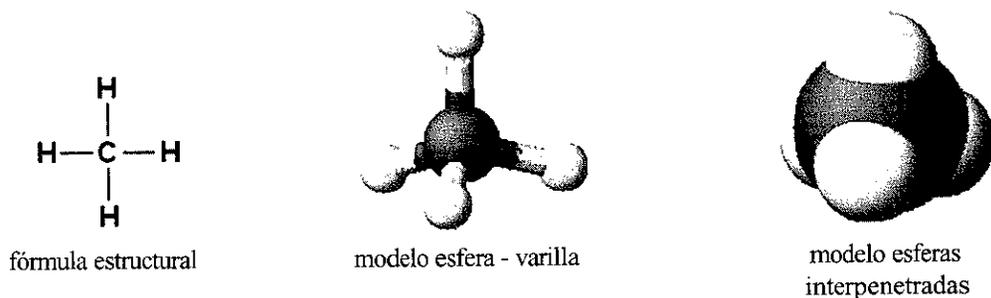
- **Modelo de esferas y varillas**

En este modelo se representan los átomos con esferas y los enlaces mediante varillas. Si bien no se adecuan a la realidad, pues no representan correctamente las formas moleculares, son útiles para visualizar las uniones entre los átomos y los ángulos que forman.

- **Modelo de nubes interpenetradas o modelo compacto**

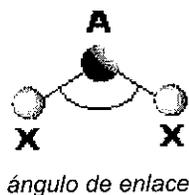
En este modelo los átomos se representan mediante esferas como si fueran nubes que se superponen entre sí, proporcionando una idea más apropiada de la forma de las moléculas. Las dimensiones de los átomos y las distancias entre ellos están en escala. Sin embargo, con este modelo no se distinguen claramente los ángulos que forman las uniones, especialmente en las moléculas más complejas.

La molécula de metano (CH_4) representada por ambos modelos es:



Distintas maneras de representar la molécula de metano

2. LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS



Las distintas formas geométricas que presentan las moléculas en el espacio, están determinadas por la posición relativa de los núcleos de sus átomos. Si bien existe un gran número de sustancias, sus moléculas pueden representarse mediante una reducida cantidad de formas geométricas básicas.

Consideraremos, en principio, las moléculas del tipo AX_n donde A representa un átomo central, rodeado por n átomos (X) periféricos iguales. Estos átomos se ubican en el espacio

ocupando distintas posiciones alrededor del átomo central. Los átomos periféricos forman determinados ángulos con vértice en el átomo central, denominados **ángulos de enlace**.

A continuación, analizaremos las distintas formas que pueden tener las moléculas en el espacio, utilizando los modelos de esferas y varillas para visualizar los ángulos de enlace, considerando las moléculas más sencillas.

• **Moléculas lineales**

Estas moléculas están formadas por dos o tres átomos que están situados en una línea recta y la forma geométrica se llama lineal. Son moléculas del tipo AX o AX₂. Como las primeras están constituidas por sólo dos átomos, la única posibilidad es que sean lineales, mientras que en las del tipo AX₂, el ángulo de enlace es 180°.



molécula lineal

• **Moléculas angulares**

Son moléculas triatómicas del tipo AX₂, donde los tres átomos están dispuestos sobre un mismo plano formando un ángulo de enlace menor que 180°. Los tres átomos no se hallan en línea recta y la forma geométrica de la molécula se denomina angular.

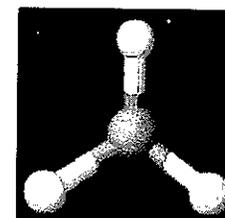
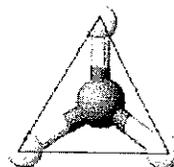


molécula angular

• **Moléculas triangulares**

Estas moléculas están constituidas por cuatro átomos, es decir son del tipo AX₃. En ellas, el átomo central se halla en el centro de un triángulo equilátero, en cuyos vértices se ubican los tres átomos periféricos.

Los cuatro átomos están en el mismo plano y como el triángulo es equilátero, los tres ángulos de enlace son de 120°. Esta forma geométrica se llama plana triangular, o simplemente triangular.

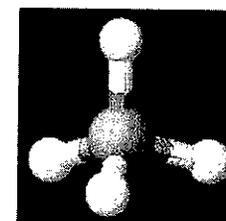
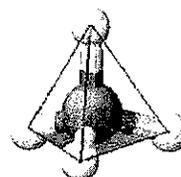


molécula triangular

• **Moléculas tetraédricas**

Son moléculas pentatómicas, del tipo AX₄, en las cuales los cuatro átomos periféricos se sitúan alrededor del átomo central, ocupando los vértices de un tetraedro regular, que es una pirámide de cuatro caras iguales, cada una de las cuales es un triángulo equilátero.

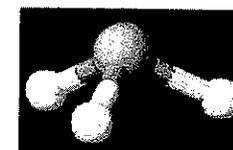
En estas moléculas, el átomo central se ubica en el centro del tetraedro y los átomos periféricos en sus vértices, formando cuatro ángulos de enlace de 109,5°. La forma de estas moléculas se denomina tetraédrica.



molécula tetraédrica

• **Moléculas piramidales**

Estas moléculas están formadas por cuatro átomos (AX₃) y constituyen una variante de las tetraédricas, con forma de pirámide. La pirámide no es regular y en estas moléculas el átomo central se encuentra en el vértice de la pirámide y no en su centro. La geometría de estas moléculas recibe el nombre de piramidal.



molécula piramidal

La Teoría de Repulsión de los Pares Electrónicos de Valencia

Para determinar la forma de las moléculas es necesario conocer la ubicación de los átomos en el espacio alrededor del átomo central y por lo tanto sus ángulos de enlace. La magnitud de estos ángulos depende de la naturaleza de los átomos que los forman y de los electrones de valencia que rodean al núcleo del átomo central. Entre los electrones de valencia se ejercen fuerzas de repulsión, que influyen sobre los ángulos de enlace y por lo tanto sobre la forma de las moléculas. Para lograr la máxima estabilidad en la molécula, los ángulos de enlace deben ser tales que la repulsión entre los electrones de valencia sea mínima.

La idea de establecer una correlación entre la geometría de una molécula y el número de electrones de valencia fue presentada por primera vez en 1940 por N. Sidgwick y H. Powell. En 1957 R. J. Gillespie y R. S. Nyholm refinaron el concepto construyendo una teoría detallada que permitía elegir, entre varias alternativas geométricas, la más adecuada para una molécula determinada, que se denominó *Teoría de la Repulsión de los Pares Electrónicos de Valencia* (TRePEV).

Las postulados fundamentales de esta teoría son los siguientes:

- a) *En las moléculas o iones poliatómicos, los electrones enlazantes se distribuyen de a pares alrededor del átomo central. Si el átomo central tiene pares de electrones libres (no enlazados, o no compartidos), éstos también se ubican a su alrededor.*
- b) *Debido a que los pares de electrones se repelen entre sí, ocupan en el espacio las posiciones que se encuentren a la mayor distancia posible, para reducir a un mínimo la repulsión.*
- c) *La nube electrónica de los pares libres es de mayor tamaño que la de los pares enlazados.*
- d) *Para describir la geometría de una molécula, se considera que el efecto que producen dos o tres pares compartidos en un enlace, es equivalente al de un único par compartido. (un enlace doble o triple es equivalente a uno simple)*

La idea central de esta teoría es que los electrones se orientan en el espacio de tal manera que la distancia entre ellos sea máxima, reduciendo a un mínimo la repulsión entre las nubes electrónicas. De este modo, se logra la disposición más estable y queda determinada la forma geométrica de la molécula.

Mediante esta teoría se puede predecir la forma de las moléculas de manera sencilla, teniendo en cuenta la distribución de los electrones periféricos que rodean al átomo central. Además, es necesario distinguir en el átomo central los pares libres de los pares compartidos, ya que influyen de distinta manera sobre la forma de la molécula.



Estructura de Lewis de la molécula de tricloruro de boro

• Moléculas del tipo AX_3

En la estructura de Lewis del tricloruro de boro (BCl_3), podemos observar que hay tres enlaces covalentes simples B-Cl y el átomo central (B) no tiene electrones no enlazados.

Para que la repulsión electrónica sea mínima, los tres enlaces covalentes deben orientarse hacia los vértices de un triángulo equilátero, con el átomo de boro situado en su centro. De esta manera, la molécula logra su máxima estabilidad y la forma geométrica resultante es triangular. En ella, los cuatro átomos están ubicados en un mismo plano y los ángulos de enlace, con vértice en el boro, son de 120° .



Modelos moleculares del BCl_3



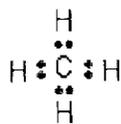
Estructura de Lewis del ion nitrato

Otro ejemplo de esta forma geométrica es la del ion nitrato: NO_3^- . La estructura de Lewis de este ion indica que el nitrógeno está unido a tres átomos de oxígeno y no tiene pares libres. Por lo tanto, podemos predecir que su forma es triangular como la del BCl_3 , con ángulos de enlace de 120° .

• Moléculas del tipo AX_4

En la molécula de metano (CH_4) el átomo de carbono (central) está unido a los átomos de hidrógeno por cuatro pares electrónicos, formando cuatro enlaces covalentes simples.

Para lograr la mínima repulsión, los pares de electrones enlazados se orientan en el espacio hacia los vértices de un tetraedro regular, donde se ubican los átomos de hidrógeno. En el centro del tetraedro se halla el átomo de carbono, de modo que la molécula de metano tiene forma geométrica tetraédrica. Las cuatro uniones son equivalentes y los ángulos de enlace H-C-H son de $109,5^\circ$ cada uno.

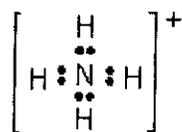


Estructura de Lewis de la molécula de metano

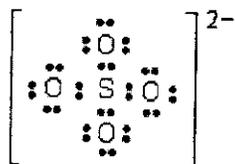


Modelos moleculares del CH_4

Iones poliatómicos como el ion amonio (NH_4^+), o el sulfato SO_4^{2-} , en los que el átomo central está unido a cuatro átomos iguales por enlaces covalentes, también tienen forma tetraédrica.



ion amonio



ion sulfato

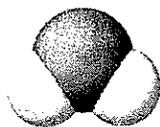
Moléculas con pares de electrones libres alrededor del átomo central

Existen moléculas del tipo AX_2 y AX_3 y también iones poliatómicos, en los cuales el átomo central tiene uno o más pares electrónicos libres. La TRePEV también es eficaz para predecir la forma geométrica de estas moléculas o iones, teniendo en cuenta que los pares electrónicos no son todos equivalentes, debido a la presencia de pares libres.

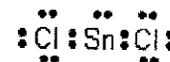
• Moléculas del tipo AX_2

En la estructura de Lewis de la molécula de cloruro de estaño (II) SnCl_2 podemos observar que el átomo de estaño, que tiene cuatro electrones de valencia, comparte un par de electrones con cada átomo de cloro y tiene un par sin compartir.

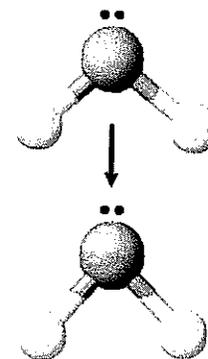
Según la TRePEV, los tres pares de electrones que rodean al átomo de Sn (dos pares de enlace y un par no enlazado), deberían orientarse en un plano hacia los vértices de un triángulo equilátero, en cuyo centro se ubicaría el átomo de Sn. Los tres átomos que forman la molécula de SnCl_2 se encontrarían en un plano, formando una molécula angular con ángulo de enlace de 120° . Sin embargo, medidas experimentales indican que el ángulo de enlace es menor que 120° . Esto se explica porque el par de electrones no compartidos se encuentra únicamente bajo la influencia del núcleo del átomo de estaño, mientras que los pares compartidos se hallan bajo la influencia de los núcleos de estaño y de cloro. La nube electrónica del par no enlazado ocupa mayor volumen que la de los pares enlazados, causando una mayor repulsión. Esto provoca un acercamiento entre los átomos de cloro, reduciendo el ángulo de enlace, que resulta ligeramente menor que 120° .



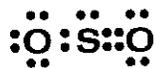
Modelo molecular del SnCl_2



Estructura de Lewis de la molécula de cloruro de estaño (II)



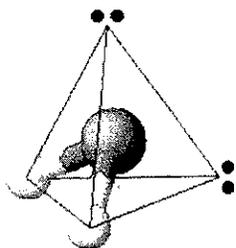
Efecto del par de electrones libres sobre la geometría de la molécula de SnCl_2



Estructura de Lewis de la molécula de SO₂



Estructura de Lewis de la molécula de agua



Orientación de los enlaces y de los pares de electrones libres en la molécula de agua



Modelos moleculares del agua

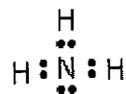
Esta misma forma la presentan los iones poliatómicos del tipo [AX₂]⁻ como el ion amido (NH₂⁻) en el cual el átomo de nitrógeno presenta dos pares de electrones no enlazados.

• Moléculas del tipo AX₃

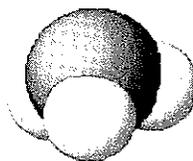
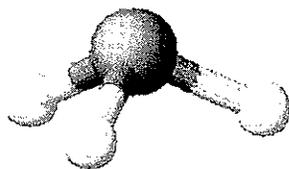
La molécula de amoníaco (NH₃) tiene tres pares de electrones compartidos entre el átomo de nitrógeno y los tres de hidrógeno y un par de electrones no compartidos, como se muestra en su estructura de Lewis.

La TRePEV predice que estos cuatro pares de electrones que rodean al nitrógeno, se orientan hacia los vértices de un tetraedro regular con el átomo de nitrógeno en el centro. Los ángulos de enlace con vértice en el nitrógeno deberían ser de 109,5° pero el valor obtenido experimentalmente es de 107°. Este ángulo menor que lo esperado, se debe a la influencia del par electrónico libre, que al ocupar mayor volumen, produce mayor repulsión y reduce los ángulos de enlace.

En esta molécula, el átomo de nitrógeno se ubica en el vértice de una pirámide de base triangular formada por los tres átomos de hidrógeno, originando una molécula piramidal.



Estructura de Lewis de la molécula de amoníaco



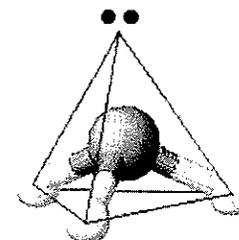
Modelos moleculares del amoníaco

Cabe destacar que en la molécula de amoníaco, el ángulo de enlace H-N-H es mayor que en la molécula de agua, debido a que en ésta el oxígeno tiene dos pares de electrones libres mientras que en la molécula de amoníaco, el nitrógeno tiene sólo uno.

En resumen, para determinar la geometría de una molécula, es conveniente seguir los siguientes pasos:

- Escribir la estructura de Lewis.
- Distinguir los pares de electrones enlazados y no enlazados.
- Distribuir los electrones de valencia de acuerdo con los postulados de la TRePEV.

En la Figura 6.1 se muestra, a manera de resumen, las formas geométricas estudiadas.



Orientación de los enlaces y del par de electrones libres en la molécula de amoníaco

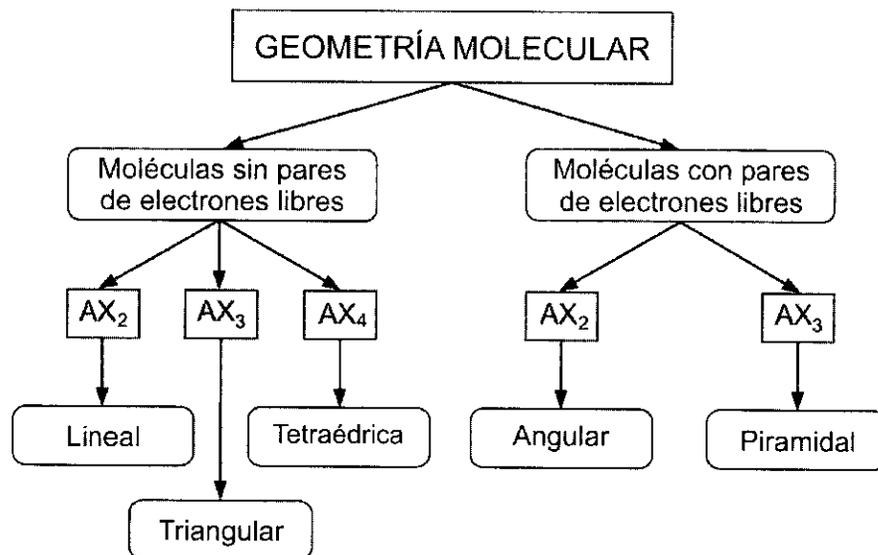


Figura 6.1: Formas geométricas para moléculas simples

La TRePEV también predice correctamente la geometría piramidal de iones del tipo $[AX_3]^+$, como el oxonio (H_3O^+), que tiene un par de electrones libres.

3. LA POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS

En el capítulo anterior estudiamos la polaridad de los enlaces entre los átomos que componen una molécula, que se caracteriza mediante el momento dipolar del enlace. Para analizar la polaridad de las moléculas, es necesario considerar cada uno de los enlaces que la forman, y además tener en cuenta la disposición geométrica de los mismos. La polaridad de una molécula se caracteriza mediante el momento dipolar de la molécula.

Una molécula polar tiene dos zonas, donde se concentran las densidades de carga positiva y negativa, que constituyen un dipolo eléctrico de carácter permanente. Este dipolo se caracteriza por el momento dipolar total de la molécula ($\vec{\mu}_T$), el que a su vez depende de los momentos dipolares de los enlaces entre sus átomos. El momento dipolar total de las moléculas diatómicas coincide con el momento dipolar de su único enlace.

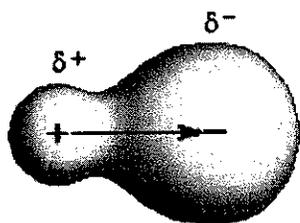
El momento dipolar total de las moléculas poliatómicas (que contienen más de dos átomos) es, con buena aproximación, la suma vectorial de los momentos dipolares de todos sus enlaces. Así para una molécula que tiene n enlaces es:

$$\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \dots + \vec{\mu}_n = \sum \vec{\mu}_i$$

Para calcular esta suma vectorial se aplica la regla del paralelogramo y por consiguiente, es necesario conocer la geometría de la molécula. Para saber si una molécula es o no polar, es necesario conocer su momento dipolar total ($\vec{\mu}_T$) y distinguir si este vector es o no nulo. Si el momento dipolar total de una molécula es nulo ($\vec{\mu}_T = 0$), es decir si su módulo es cero, la molécula es no polar, mientras que si no es nulo, su módulo es distinto de cero y la molécula es polar.



Cap. 5



Representación del momento dipolar de una molécula polar ($\vec{\mu}_T$)

POLARIDAD

Si $\vec{\mu}_T$ es nulo, es decir si $|\vec{\mu}_T| = 0$, entonces la molécula es no polar

Si $\vec{\mu}_T$ no es nulo, es decir si $|\vec{\mu}_T| \neq 0$, entonces la molécula es polar

El módulo del momento dipolar de una molécula es una medida de su polaridad, es decir, una molécula será tanto más polar cuanto mayor sea el módulo de su momento dipolar.

En la Tabla 6.1 mostramos los valores de los módulos de los momentos dipolares, medidos en Debye (D), de las moléculas de algunas sustancias, que han sido determinados experimentalmente.

Molécula	μ (D)	Polaridad	Molécula	μ (D)	Polaridad
H ₂	0	no polar	H ₂ O	1,85	alta
Cl ₂	0	no polar	H ₂ S	1,10	media
HF	1,92	alta	NH ₃	1,46	alta
HCl	1,08	media	SO ₂	1,60	alta
HBr	0,80	media	CO ₂	0	no polar
HI	0,40	baja	CCl ₄	0	no polar

Tabla 6.1: Módulo del momento dipolar de las moléculas de algunas sustancias.

Como podemos observar, el módulo del momento dipolar de las moléculas diatómicas H_2 y Cl_2 (formadas por átomos del mismo elemento) es cero, es decir, son moléculas no polares. Para las moléculas diatómicas formadas por átomos de elementos distintos, (HF , HCl , HBr , HI) el módulo del momento dipolar es distinto de cero. Además, en estas moléculas, los módulos de los momentos dipolares decrecen con la disminución de la diferencia de electronegatividad entre sus átomos. Es decir, la molécula de HF es la más polar y la de HI la menos polar.

Finalmente, podemos observar que las moléculas de CO_2 y de CCl_4 , formadas por átomos de diferentes elementos tienen también momento dipolar nulo. ¿Por qué ocurre esto? Si bien sus enlaces individuales son polares, estas moléculas poseen una forma geométrica tal que la suma de sus momentos dipolares individuales se anula. De este modo, el momento dipolar resultante es nulo y estas moléculas son no polares. En otras palabras, aunque los enlaces individuales de una molécula sean polares, la molécula como un todo puede ser o no polar. En consecuencia, la distribución geométrica de los átomos juega un papel primordial sobre la polaridad de las moléculas.

Determinación de momentos dipolares

Para saber si una molécula es o no polar, es necesario determinar su momento dipolar total (μ_T). A continuación describiremos cómo se obtiene el momento dipolar de las moléculas, teniendo en cuenta su atomicidad.

Moléculas diatómicas

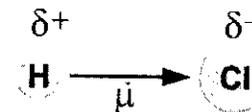
El momento dipolar total de las moléculas diatómicas coincide con el momento dipolar de su único enlace y en estas moléculas podemos distinguir dos casos:

- Si la molécula está formada por átomos del mismo elemento, el enlace es covalente no polar, el momento dipolar total es nulo y por lo tanto la molécula es no polar. Ejemplos: H_2 , Cl_2 , N_2 .
- Si la molécula está formada por átomos de elementos diferentes el enlace es polar y el momento dipolar total es un vector con origen en el átomo del elemento menos electronegativo y extremo en el otro. Por consiguiente, el momento dipolar total no es nulo y la molécula es polar. Ejemplos: HCl , NO , CO .

Moléculas poliatómicas

Para determinar si una molécula poliatómica formada por más de dos átomos es o no polar, es necesario efectuar la suma vectorial de los momentos dipolares de cada uno de sus enlaces, para lo cual debemos conocer su forma geométrica.

En primer lugar, consideraremos las moléculas que tienen el átomo central unido a átomos o grupos de átomos iguales, es decir, moléculas del tipo AX_n , donde A es el átomo central unido a n átomos, o grupos de átomos, periféricos iguales (X). Dentro de este tipo de moléculas estudiaremos aquellas cuya forma geométrica es lineal, angular, triangular, piramidal o tetraédrica. Luego trataremos las moléculas en las que el átomo central está unido a átomos o grupos de átomos que no son todos iguales.



Representación del momento dipolar en la molécula de HCl

Moléculas con un átomo central unido a átomos o grupos iguales

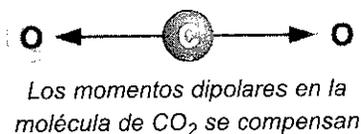
1. Moléculas triatómicas (AX_2)

Para determinar si una molécula triatómica es o no polar, es necesario efectuar la suma vectorial de los momentos dipolares de sus enlaces teniendo en cuenta su forma, que puede ser lineal o angular.

a) Moléculas lineales

En la figura se muestra la suma vectorial de los momentos dipolares para una molécula lineal como el dióxido de carbono (CO_2).

Como el átomo de oxígeno es más electronegativo que el de carbono, los dos enlaces son polares y sus momentos dipolares pueden representarse mediante dos vectores dirigidos desde el átomo de carbono hacia cada átomo de oxígeno. Los momentos dipolares de los dos enlaces C-O son de igual módulo y dirección pero de sentido contrario, por lo cual al sumarlos se anulan entre sí y la molécula es no polar.

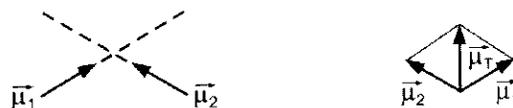
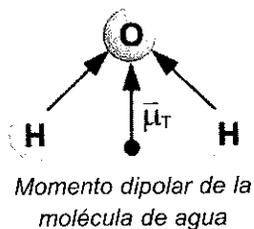
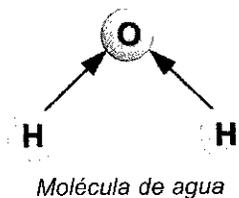
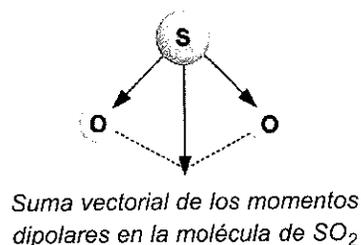


b) Moléculas angulares

Las moléculas angulares son polares ya que la suma vectorial de los momentos dipolares de sus enlaces no se anula.

Por ejemplo, la molécula de dióxido de azufre (SO_2) es angular, los momentos dipolares de sus enlaces tienen el mismo módulo y están dirigidos desde el átomo de azufre, que es el menos electronegativo, hacia los átomos de oxígeno. En la figura se muestra la suma vectorial de sus momentos dipolares, aplicando la regla del paralelogramo. El momento dipolar total obtenido, está dirigido desde el átomo de azufre hacia abajo y en consecuencia la molécula es polar.

La molécula de agua también es angular y los momentos dipolares de sus enlaces tienen igual módulo y están dirigidos desde los átomos de hidrógeno hacia el átomo de oxígeno que es el más electronegativo. Para efectuar la suma vectorial, mediante la regla del paralelogramo, es necesario trasladar los dos vectores a un origen común, como mostramos a continuación:



El momento dipolar total de la molécula de agua es un vector dirigido desde el centro de la carga positiva, situado en el punto medio de los dos átomos de hidrógeno, hacia el átomo de oxígeno. Por lo tanto, la molécula de agua es polar.

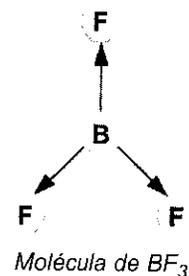
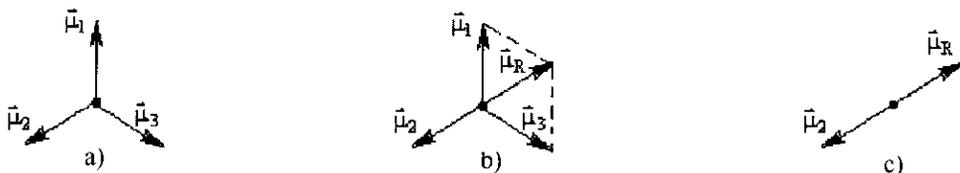
2. Moléculas tetratómicas (AX_3)

A continuación mostraremos cómo determinar los momentos dipolares de moléculas constituidas por cuatro átomos, de acuerdo con la forma geométrica.

a) Moléculas triangulares

Estas moléculas son no polares, como por ejemplo, la del trifluoruro de boro (BF_3). En ella, todos los átomos están en un mismo plano, con el átomo de boro en el centro de un triángulo equilátero y los de flúor en sus vértices, siendo sus ángulos de enlace de 120° .

Los tres enlaces B-F, son polares y sus momentos dipolares son vectores de igual módulo, dirigidos desde el átomo de boro, que es el menos electronegativo, hacia los átomos de flúor. A continuación mostramos cómo se procede para obtener la suma vectorial de los tres momentos dipolares.

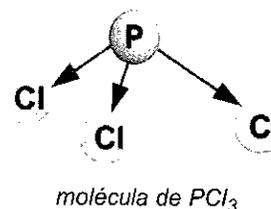
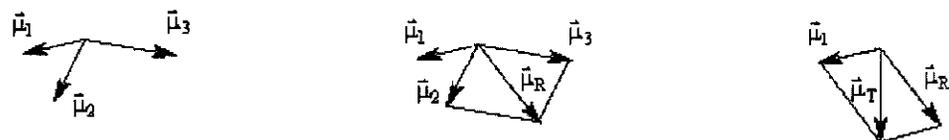


En a) indicamos los vectores de los momentos dipolares correspondientes a los tres enlaces de la molécula. En b) efectuamos la suma de los vectores $\vec{\mu}_1$ y $\vec{\mu}_3$ obteniendo el vector $\vec{\mu}_R$. En c) podemos observar que este vector $\vec{\mu}_R$ es el opuesto de $\vec{\mu}_2$ y cuando los sumamos se anulan entre sí. Por lo tanto, el vector momento dipolar total de la molécula de trifluoruro de boro es nulo y la molécula es no polar.

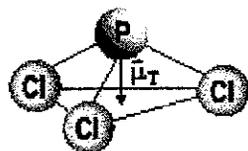
b) Moléculas piramidales

Las moléculas piramidales son polares.

Por ejemplo, en la molécula de tricloruro de fósforo (PCl_3), el átomo de fósforo está situado en el vértice superior de una pirámide y los átomos de cloro en los de la base. Los tres enlaces son polares y los vectores correspondientes a sus momentos dipolares, tienen igual módulo y están dirigidos desde el átomo de fósforo, que es el menos electronegativo, hacia los átomos de cloro. A continuación mostramos cómo se obtiene la suma vectorial de estos tres vectores:

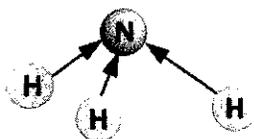
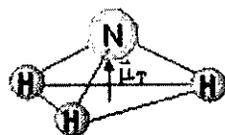


La suma de los vectores $\vec{\mu}_2$ y $\vec{\mu}_3$ da el vector $\vec{\mu}_R$. Si ahora sumamos este vector con el $\vec{\mu}_1$, se obtiene el vector momento dipolar total ($\vec{\mu}_T$) de la molécula de PCl_3 . Este vector no es nulo, está dirigido desde el átomo de fósforo hacia abajo y por lo tanto la molécula es polar.



La molécula de amoníaco (NH_3) es otro ejemplo de molécula piramidal, en la que los momentos dipolares de sus enlaces son de igual módulo y están dirigidos desde los átomos de hidrógeno hacia el de nitrógeno que es el más electronegativo.

El vector momento dipolar total de la molécula de NH_3 , no es nulo. Está dirigido desde el centro de carga positivo, situado en el triángulo formado por los tres átomos de hidrógeno, hacia el átomo de nitrógeno. La molécula de amoníaco es polar.

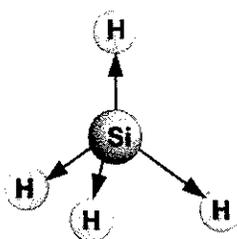


Molécula de amoníaco

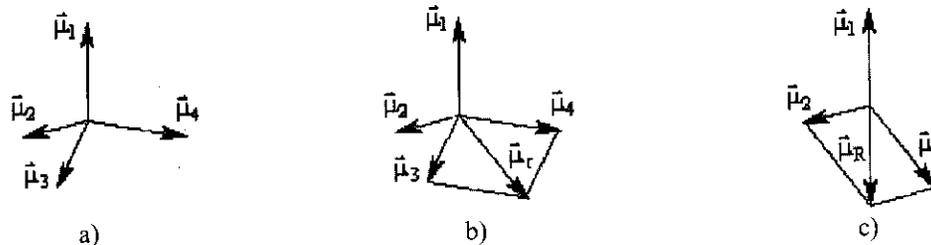
3. Moléculas pentatómicas (AX_4)

Determinaremos la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces de moléculas formadas por cinco átomos, cuya forma geométrica es tetraédrica. Todas estas moléculas son no polares. Por ejemplo, en la molécula de silano (SiH_4) el átomo de silicio está situado en el centro de un tetraedro regular en cuyos vértices están los átomos de hidrógeno, formando ángulos de enlace de $109,5^\circ$.

Los cuatro enlaces son polares y sus momentos dipolares son vectores de igual módulo, dirigidos desde el átomo de silicio, que es el menos electronegativo, hacia los átomos de hidrógeno. La suma vectorial de los momentos dipolares de los cuatro enlaces del silano se representa a continuación:



molécula de silano



En a) se muestran los cuatro momentos dipolares correspondientes a los enlaces de la molécula. En b) se efectúa la suma de los vectores $\vec{\mu}_3$ y $\vec{\mu}_4$ obteniéndose el vector $\vec{\mu}_R$. En c) se suman los vectores $\vec{\mu}_2$ y $\vec{\mu}_R$ cuyo resultado es el vector $\vec{\mu}_1$.

Luego, la suma vectorial de los tres vectores $\vec{\mu}_2$, $\vec{\mu}_3$ y $\vec{\mu}_4$, da el vector resultante $\vec{\mu}_R$ que como puede observarse es el opuesto de $\vec{\mu}_1$. Finalmente, la suma de $\vec{\mu}_R$ con $\vec{\mu}_1$ da el vector nulo. En consecuencia, el vector momento dipolar total de la molécula es nulo ($\vec{\mu}_T = \vec{0}$) y la molécula de silano es no polar.

Moléculas con un átomo central unido a átomos o grupos de átomos distintos

En general, las moléculas en las cuales los átomos o grupos de átomos que rodean al átomo central no son todos iguales, son polares. Esto se debe a que los momentos dipolares de sus enlaces no tienen igual módulo y por lo tanto su suma vectorial no se anula.

A manera de ejemplo, se muestra cómo se obtiene el momento dipolar resultante en la molécula de sulfuro de carbonilo (SCO), que es lineal. Como la diferencia de electronegatividad entre el C y el O es mayor que entre el C y el S, el módulo del momento dipolar del enlace C–O, es mayor que el del C–S. Por lo tanto, aunque los vectores tienen sentido contrario, cuando se suman no se compensan, el momento dipolar total está dirigido desde el átomo de carbono hacia el de oxígeno y la molécula es polar.

Entre otros ejemplos de moléculas polares de este tipo podemos citar el metanal ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), cuya moléculas son triangulares y el cloruro de metilo (CH_3Cl), cuyas moléculas tienen forma de tetraedro irregular.

Un resumen de lo expuesto en esta sección se presenta en las Tablas 6.2 y 6.3.



Suma vectorial de los momentos dipolares en la molécula de SCO

Moléculas	Condiciones	Forma	Ejemplos	Polaridad
Diatómicas	formadas por átomos del mismo elemento	lineal	N_2 H_2	no polar
	formadas por átomos de distintos elementos	lineal	HCl NO CO	polar
Poliatómicas	átomo central unido a átomos o grupos de átomos iguales	lineal	CO_2	no polar
		triangular	BF_3	
		tetraédrica	CH_4	
		angular	SO_2 H_2O	polar
		piramidal	NH_3 PCl_3	
	átomo central unido a átomos o grupos de átomos distintos	todas	SCO $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ CH_3Cl	polar

Tabla 6.2: Polaridad de las moléculas de acuerdo con su forma geométrica

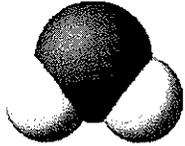
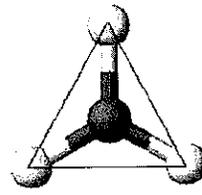
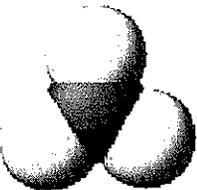
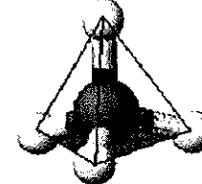
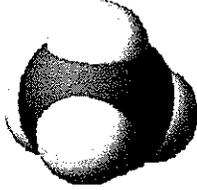
Fórmula	Pares electrónicos	Estructura de Lewis	Forma y ángulo de enlace	Modelo molecular	Ejemplos	Polaridad
AX ₂	2 pares compartidos	X : A : X	 lineal, 180°		BeH ₂ , BeF ₂ CdI ₂ , ZnBr ₂ CO ₂	no polar μ = 0 D
	2 pares compartidos y 1 par libre	$\begin{array}{c} \times \\ \times \\ \times : A : X \\ \times \\ \times \end{array}$	 angular, < 120°		PbCl ₂ , SnCl ₂ , SO ₂ NO ₂ ⁻ , PO ₂ ⁻	polar μ ≠ 0 D iones
	2 pares compartidos y 2 pares libres	$\begin{array}{c} \times \\ \times \\ \times : A : X \\ \times \\ \times \\ \times \end{array}$	 angular, < 109,5°		H ₂ O, I ₂ O H ₂ S, OF ₂ ClO ₂ ⁻ , NH ₂ ⁻	polar μ ≠ 0 D iones
AX ₃	3 pares compartidos	$\begin{array}{c} \times \\ \times \\ \times : A : X \\ \times \\ \times \end{array}$	 triangular, 120°		BH ₃ , BF ₃ BI ₃ , AlCl ₃ SO ₃ NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	no polar μ = 0 D iones
	3 pares compartidos y 1 par libre	$\begin{array}{c} \times \\ \times \\ \times : A : X \\ \times \\ \times \\ \times \end{array}$	 piramidal, < 109,5°		NH ₃ , PH ₃ PF ₃ , NCl ₃ PCl ₃ H ₃ O ⁺ , IO ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻	polar μ ≠ 0 D iones
AX ₄	4 pares compartidos	$\begin{array}{c} \times \\ \times \\ \times : A : X \\ \times \\ \times \\ \times \end{array}$	 tetraédrica, 109,5°		CH ₄ , SiH ₄ CCl ₄	no polar μ = 0 D
					SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ PO ₄ ³⁻ , BF ₄ ⁻ NH ₄ ⁺	iones

Tabla 6.3:
Ejemplos de formas geométricas de algunos iones y moléculas del tipo AX_n, teniendo en cuenta el número de pares electrónicos alrededor del átomo central.

4. INTERACCIONES ENTRE PARTÍCULAS Y PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS

En el capítulo anterior hemos visto que las partículas que componen las diversas sustancias pueden ser iones (sustancias iónicas), moléculas (sustancias moleculares) o átomos (metales o sólidos covalentes). Además, hemos descrito los distintos tipos de uniones y las fuerzas de atracción que se ejercen entre las partículas que se unen.

Las sustancias iónicas son sólidas y en general tienen altos puntos de fusión. En cambio, las sustancias moleculares pueden ser gases, líquidos, o sólidos de bajo punto de fusión; esto depende del tipo de partículas que componen las sustancias y de las fuerzas de interacción entre ellas.

Podemos distinguir esencialmente tres tipos de fuerzas de atracción entre las partículas que constituyen las sustancias: las fuerzas del enlace covalente, las fuerzas interiónicas y las fuerzas intermoleculares.

Las fuerzas del enlace covalente actúan entre átomos que comparten electrones, las fuerzas interiónicas son las que operan entre los iones que constituyen un compuesto iónico y las intermoleculares son las que actúan entre moléculas.

Para producir la fusión o vaporización de una sustancia es necesario entregar energía para vencer las fuerzas que mantienen unidas las partículas que la componen. Cuanto más intensas sean estas fuerzas más elevados serán sus puntos de fusión y de ebullición. Por ejemplo, para fundir una sustancia iónica se requiere mucha energía para vencer las fuerzas de atracción electrostática que mantienen unidos los iones. En cambio, para producir la fusión o la vaporización de sustancias moleculares la energía requerida es mucho menor, ya que es utilizada únicamente para separar las moléculas unas de otras y no para romper enlaces covalentes entre sus átomos. Después de producido el cambio de estado, las moléculas conservan su estructura y permanecen intactas.

Las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas son fuerzas de origen eléctrico y dependen de la naturaleza de la sustancia. Se ponen de manifiesto cuando las moléculas están muy cerca unas de otras. Cuanto mayor es la intensidad de estas fuerzas, más energía se requiere para separar las moléculas y producir la fusión o la vaporización de la sustancia. Por lo tanto, más elevados son sus puntos de fusión y de ebullición.

Habitualmente las fuerzas (o enlaces) intermoleculares se clasifican en:

- a) **Fuerzas de dispersión o de London**, que están presentes en todas las sustancias moleculares.
- b) **Fuerzas dipolares**, que sólo existen en sustancias cuyas moléculas son polares.
- c) **Interacciones de hidrógeno**, que son fuerzas de atracción entre moléculas polares que contienen un átomo de hidrógeno unido a otro átomo muy electronegativo, como F, O y N.



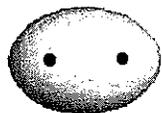
Cap. 5

Los enlaces o fuerzas intermoleculares son de naturaleza electrostática.

Fuerzas de London

Sustancia	P. de eb (°C)
F ₂	-188
Cl ₂	-34,0
Br ₂	58,0
I ₂	184

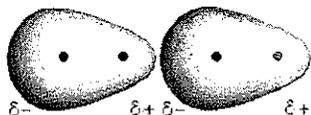
Puntos de ebullición de los halógenos



Distribución simétrica de la nube electrónica



Distribución asimétrica de la nube electrónica



Atracción intermolecular entre dipolos transitorios

En condiciones de presión y temperatura ambiente los halógenos tienen distinto estado de agregación. El flúor y el cloro son gases, el bromo es un líquido y el yodo es un sólido. Todas estas sustancias están formadas por moléculas diatómicas (F₂, Cl₂, Br₂, y I₂) en las que sus átomos están unidos por un par de electrones compartidos.

A medida que aumenta la masa molar de estas sustancias, más elevados son sus puntos de ebullición. Esto nos indica que también debe aumentar la intensidad de sus fuerzas intermoleculares.

En 1930 el físico austriaco Fritz London explicó teóricamente la naturaleza de estas fuerzas. Postuló que el proceso de movimiento al azar de los electrones de las moléculas, puede provocar en cualquier instante una distribución asimétrica de la nube electrónica. De este modo, se genera en la molécula un dipolo transitorio, que aparece y desaparece como consecuencia del propio movimiento electrónico. La molécula queda momentáneamente con una ligera densidad de carga positiva (δ+) en un extremo y una negativa en el otro (δ-). La molécula polarizada induce la formación de otro dipolo transitorio en una molécula vecina, generándose así una fuerza de atracción de origen eléctrico entre ambas. Estas fuerzas de atracción entre las moléculas se denominan fuerzas de dispersión de London.

La intensidad de las fuerzas de London, depende de la facilidad con que puede distorsionarse la nube electrónica de cada molécula. Esta facilidad de distorsión se denomina **polarizabilidad**, debido a que la deformación de la nube electrónica polariza la molécula, generando el dipolo transitorio. Cuanto más polarizable es la nube electrónica de las moléculas de una sustancia, más intensas son las fuerzas de London que actúan entre ellas y más elevados son los puntos de fusión y de ebullición de la sustancia.

La polarizabilidad de las moléculas depende del tamaño de la nube electrónica. Cuando las nubes electrónicas son más grandes son más difusas y están menos atraídas por sus propios núcleos y por lo tanto se distorsionan más fácilmente.

Comparemos por ejemplo, la polarizabilidad de las moléculas de bromo (Br₂) y las de flúor (F₂). La configuración electrónica externa del átomo de flúor (Z=9) es 2s²2p⁵, mientras que la del átomo de bromo (Z=35) es 4s²4p⁵. En la molécula de bromo los electrones de valencia están más alejados del núcleo que en la de flúor. Por consiguiente, la nube electrónica de la molécula de bromo es más difusa y está menos atraída por los núcleos que la de flúor. Las moléculas de bromo son más polarizables que las de flúor, generan fuerzas de atracción de London más intensas y se requiere más energía para separarlas. Esto explica por qué a temperatura ambiente, el bromo es líquido mientras que el flúor es un gas.

Por otra parte los puntos de ebullición del neón y del kriptón son $-246\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Ambas sustancias son gases nobles y están constituidas por moléculas monoatómicas no polares. Los puntos de ebullición de estas sustancias dependen de la magnitud de las fuerzas de London y éstas a su vez de la polarizabilidad de sus nubes electrónicas. Los ocho electrones de valencia del neón están en el nivel $n=2$, mientras que los ocho del kriptón se hallan en el nivel $n=4$. La nube electrónica del átomo de kriptón es más grande y por lo tanto es más polarizable que la del neón. Esto significa que el dipolo transitorio generado por el kriptón tiene mayor densidad de carga que el del neón y sus fuerzas de London son más intensas. Por lo tanto, la atracción entre las moléculas de kriptón es más fuerte y podemos esperar que tenga mayor punto de ebullición.

La intensidad de las fuerzas de London depende del tamaño y de la deformabilidad (polarizabilidad) de la nube electrónica y como consecuencia de la forma de las moléculas. Este último factor adquiere importancia especialmente para moléculas de compuestos orgánicos como veremos oportunamente.

En moléculas de forma similar, en general las fuerzas de London aumentan su intensidad con el número de electrones que contienen y con la masa molar de la sustancia. Por ejemplo, los puntos de ebullición de los hidruros de los elementos del grupo 4 (carbono, silicio y germanio), cuyas moléculas tienen geometría tetraédrica y son no polares, aumentan con el número de electrones y la masa molar de los hidruros, como se muestra a continuación:

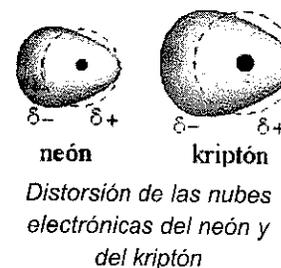
Nombre	Fórmula molecular	Número de electrones	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)
metano	CH_4	10	16	- 161
silano	SiH_4	18	30	- 112
germano	GeH_4	36	77	-90,0

Fuerzas dipolares

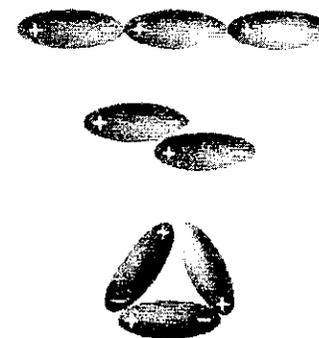
Como consecuencia de su asimetría eléctrica, las moléculas polares tienen un dipolo de carácter permanente, mientras que en las moléculas no polares aparecen dipolos transitorios. Entre las moléculas polares se originan fuerzas de atracción electrostática entre los polos de signo opuesto, denominadas fuerzas dipolares o interacciones dipolo-dipolo.

Cuando dos moléculas polares se aproximan, sus dipolos se orientan de manera tal que el extremo positivo de una se acerca al extremo negativo de la otra. Se generan así fuerzas de atracción dipolo-dipolo entre las moléculas, dando origen a diversos tipos de asociaciones moleculares. Cuanto mayor es la polaridad de las moléculas de una sustancia, más intensas son las fuerzas dipolares que actúan entre ellas.

Las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas polares son tanto las fuerzas de London como las dipolares. Si consideramos sustancias cuyas moléculas poseen número de electrones y forma similares, en general se verifica que los puntos de ebullición de las sustancias polares son mayores que los de las no polares, como puede apreciarse en los datos presentados a continuación:



Cap. 7



Asociaciones dipolares generadas por la atracción dipolo-dipolo

Compuesto	Fórmula molecular	Número de electrones	Masa molar (g/mol)	Polaridad	Punto de ebullición
nitrógeno	N ₂	14	28,0	no polar	- 196°C
monóxido de nitrógeno	NO	15	30,0	polar	- 151°C
trifluoruro de boro	BF ₃	32	67,8	no polar	-101°C
dióxido de azufre	SO ₂	32	64,0	polar	-10,0°C

En general, se verifica que los puntos de ebullición de las sustancias polares son mayores que los de las no polares de similar número de electrones y masa molar; sin embargo, hay algunas excepciones que no permiten establecer una regla general.

Como podemos observar, el punto de ebullición del nitrógeno cuyas moléculas son no polares, es menor que el del monóxido de nitrógeno, de similar masa molar y cuyas moléculas son polares. El trifluoruro de boro, no polar, tiene menor punto de ebullición que el dióxido de azufre que es polar, si bien ambos poseen igual número de electrones.

Si comparamos sustancias polares de similar número de electrones y masa molar, podemos apreciar que el punto de ebullición de estas sustancias se incrementa con el momento dipolar, es decir, con la polaridad de sus moléculas:

Sustancia	Número de electrones	Masa molar (g/mol)	Momento dipolar (D)	Punto de ebullición (°C)
NO	15	30,0	0,07	-152
PH ₃	18	34,0	0,55	-87,4
H ₂ S	18	34,0	0,97	-60,7

Teniendo en cuenta que estas sustancias tienen similar número de electrones y masa molar, la contribución de las fuerzas de London es semejante. En consecuencia, las diferencias observadas en los puntos de ebullición, podemos atribuirlos a que las fuerzas dipolares entre moléculas de similar tamaño son más intensas cuanto mayor es la polaridad de las mismas.

Ejemplo 6.1

Dadas las sustancias HCl, HBr y HI, cuyos puntos de ebullición son respectivamente: -84,9 °C, -66,8 °C y -39,4 °C:

- Indicar cuál tiene interacciones de London más intensas entre sus moléculas.
- Indicar cuál tiene fuerzas dipolares más fuertes entre sus moléculas.
- Justificar las diferencias observadas entre sus puntos de ebullición.

Resolución

- La intensidad de las fuerzas de London depende del tamaño de la nube electrónica de las moléculas de cada sustancia.

La nube electrónica de las moléculas de HI es la más grande y la más distorsionable, por lo que la intensidad de las fuerzas de London será mayor entre estas moléculas.

- b) La intensidad de las fuerzas dipolares depende de la polaridad de las moléculas de cada sustancia. Estas tres sustancias están formadas por moléculas diatómicas lineales y son polares. Debemos comparar la polaridad de sus enlaces que a su vez depende de la diferencia de electronegatividad (ΔE) entre los átomos que forman los enlaces.

$$\Delta E (\text{HCl}) = 0,9 ; \Delta E (\text{HBr}) = 0,7 ; \Delta E (\text{HI}) = 0,4$$

Como el enlace H—Cl tiene la mayor diferencia de electronegatividad, es el más polar, el HCl presenta las fuerzas dipolares más intensas entre sus moléculas.

- c) Dado que la diferencia en número de electrones es grande entre las tres moléculas, la contribución por fuerzas de London a la interacción intermolecular permite explicar la diferencia entre los puntos de ebullición. Como el HI tiene el número de electrones mayor, esperamos que tenga el mayor punto de ebullición.

Sustancia	Número de electrones	M(g/mol)	Fuerzas de London	ΔE	Fuerzas dipolares
HCl	18	36,5	↓	0,9	↑
HBr	36	81,0		0,7	
HI	54	128		0,4	

Interacciones de hidrógeno

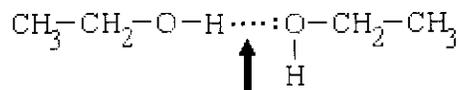
Se ha verificado experimentalmente que las propiedades físicas y químicas de moléculas polares que tienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo altamente electronegativo (nitrógeno, oxígeno o flúor) no pueden explicarse teniendo en cuenta únicamente la polaridad de la molécula. Por ejemplo, a temperatura ambiente, el éter metílico es un gas mientras que el etanol (alcohol etílico) es un líquido:

Compuesto	Fórmulas semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición
dimetiléter	CH ₃ —O—CH ₃	C ₂ H ₆ O	46,0	-24,0 °C
etanol	CH ₃ —CH ₂ —OH	C ₂ H ₆ O	46,0	78,2 °C

Ambos compuestos tienen la misma fórmula molecular (C_2H_6O) y por lo tanto igual número de electrones y masa molar, pero difieren sustancialmente en sus puntos de ebullición. Esto nos indica que las fuerzas de atracción entre las moléculas de etanol son mucho más intensas que entre las de éter metílico. Sin embargo, las nubes electrónicas de ambas moléculas son aproximadamente del mismo tamaño y por consiguiente sus fuerzas de London son similares. Además, las dos moléculas son polares por lo cual las fuerzas dipolares tampoco explican la diferencia entre sus puntos de ebullición. Es evidente que entre las moléculas de etanol debe existir algún otro tipo de fuerzas de atracción que no hay entre las del éter.

Como el átomo de oxígeno es muy electronegativo, el par de electrones del enlace covalente O-H de la molécula de etanol está desplazado hacia el átomo de oxígeno. El átomo de hidrógeno tiene entonces una alta densidad de carga positiva y puede atraer al átomo de oxígeno de otra molécula, compartiendo parcialmente con éste un par de sus electrones libres.

Este tipo de interacción se representa mediante una serie de puntos alineados, entre el átomo de hidrógeno de una molécula de etanol y el átomo de oxígeno de la otra, según:



Interacción de hidrógeno entre dos moléculas de etanol. Los dos puntos a la izquierda del átomo de oxígeno, indican un par de electrones libres

A su vez, el átomo de hidrógeno que está unido al de oxígeno en la molécula vecina, puede establecer otro enlace con el átomo de oxígeno de otra molécula y así sucesivamente, formando cadenas en zigzag. Este tipo de atracción intermolecular, en la cual el átomo de hidrógeno actúa como puente de enlace entre dos átomos muy electronegativos, (como los de oxígeno) recibe el nombre de **interacción o enlace de hidrógeno**.

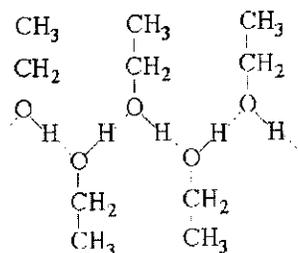
Este tipo de fuerzas intermoleculares se producen cuando en una molécula el átomo de hidrógeno está unido en forma covalente a un átomo muy electronegativo (**F, O, N**) que contiene por lo menos un par de electrones no enlazados.

Las interacciones hidrógeno son más intensas cuanto mayor es la electronegatividad del átomo unido al átomo de hidrógeno. El orden de electronegatividad creciente de estos átomos es: $N < O < F$. La capacidad para formar estos enlaces es exclusiva del átomo de hidrógeno debido a que su pequeño tamaño facilita su interacción con otros átomos.

La interacción de hidrógeno juega un papel preponderante para explicar muchas de las propiedades singulares del agua. Además, esta interacción permite explicar propiedades fundamentales de numerosos compuestos de gran importancia biológica, como los ácidos nucleicos, las enzimas y las proteínas.

En general, las sustancias cuyas moléculas están asociadas por interacciones de hidrógeno tienen puntos de fusión y de ebullición relativamente altos, debido a que se requiere gran energía para producir la ruptura de tales asociaciones.

En la Tabla 6.4 se presentan valores de los puntos de ebullición de compuestos binarios que contienen hidrógeno, correspondientes a los primeros elementos de los grupos 17, 16 y 15.



Interacción de hidrógeno entre moléculas de etanol

Sustancia	Fórmula	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
fluoruro de hidrógeno	HF	20,0	19,5
cloruro de hidrógeno	HCl	36,5	-84,9
bromuro de hidrógeno	HBr	81,0	-66,8
ioduro de hidrógeno	HI	128	-39,4
agua	H ₂ O	18	100
sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	34	-60,7
seleniuro de hidrógeno	H ₂ Se	81,0	-41,5
telururo de hidrógeno	H ₂ Te	130	-2,00
amoníaco	NH ₃	17,0	-33,4
fosfina	PH ₃	34,0	-87,4
arsina	AsH ₃	78,0	-62,4
estibina	SbH ₃	125	-17,0

Tabla 6.4: Puntos de ebullición de compuestos binarios de hidrógeno

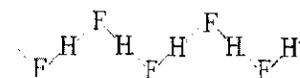
Las sustancias HF, H₂O y NH₃, tienen puntos de ebullición particularmente altos en relación con los otros compuestos de su mismo grupo. En esos compuestos, el hidrógeno está unido a elementos fuertemente electronegativos (F, O y N), que producen enlaces de hidrógeno entre sus moléculas. En los demás compuestos, los átomos unidos al de hidrógeno no son tan electronegativos y no se producen interacciones de hidrógeno. Esto explica los altos puntos de ebullición de estos compuestos, respecto de los que forman los demás elementos de su mismo grupo.

A continuación analizaremos cada uno de estos tres compuestos.

• Fluoruro de hidrógeno

En el estado sólido y en el líquido el fluoruro de hidrógeno (HF) está asociado por enlaces de hidrógeno formando cadenas en forma de zigzag, constituidas por numerosas moléculas.

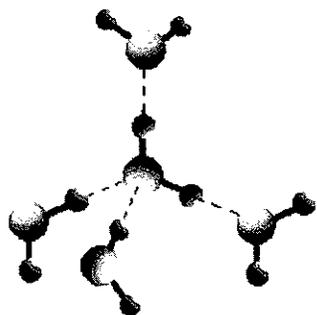
Datos experimentales indican que aún en el estado gaseoso persisten cadenas que contienen entre cuatro y seis moléculas. Hildebrand y Simons señalaron que en el estado gaseoso las moléculas de HF también están asociadas en forma de anillos hexagonales (hexámeros). Dado el gran carácter electronegativo del flúor, estos enlaces son relativamente intensos, de modo que sus moléculas experimentan grandes fuerzas de atracción, lo que confiere al HF un elevado punto de ebullición.



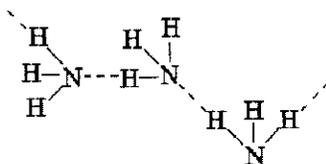
Enlace de hidrógeno entre moléculas de HF



Hexámero de HF



Cada molécula de agua puede formar 4 asociaciones de hidrógeno con otras 4 moléculas



Enlace de hidrógeno entre moléculas de amoníaco

Aunque la estibina (SbH_3) no tiene interacciones de hidrógeno entre sus moléculas, tiene un punto de ebullición más elevado ($-17,0^\circ C$) que el del amoníaco ($-33,4^\circ C$). Esto se debe a que las fuerzas de London son mucho más intensas en la estibina que en el amoníaco.

• Agua

Como hemos visto, en la molécula de agua (H_2O) el átomo de oxígeno está situado en el centro de un tetraedro en cuyos vértices hay dos átomos de hidrógeno y dos pares de electrones libres. Por lo tanto, cada molécula de agua puede formar cuatro interacciones de hidrógeno, con los átomos de hidrógeno de otras moléculas.

Esto da lugar a estructuras tridimensionales muy estables, que se forman especialmente en el hielo. A medida que se aumenta la temperatura, se van rompiendo algunos enlaces de hidrógeno. En el agua en estado líquido aún permanecen algunos de estos enlaces, mientras que en el vapor de agua sólo hay moléculas individuales separadas entre sí.

• Amoníaco

También se producen interacciones de hidrógeno entre las moléculas de amoníaco (NH_3), en las cuales el átomo de nitrógeno se encuentra en el vértice de una pirámide con un par de electrones libres. La interacción de hidrógeno se establece entre un átomo de hidrógeno de una molécula y el par de electrones libres del átomo de nitrógeno de otra molécula.

Esta interacción es de menor intensidad que la que se produce entre moléculas de HF, debido a la menor electronegatividad del nitrógeno respecto del flúor. Por esta razón, el punto de ebullición del amoníaco es menor que el del fluoruro de hidrógeno y las asociaciones entre moléculas de NH_3 sólo se producen en estado líquido o sólido.

En la Figura 6.2 se resumen las interacciones que presentan distintos tipos de moléculas.

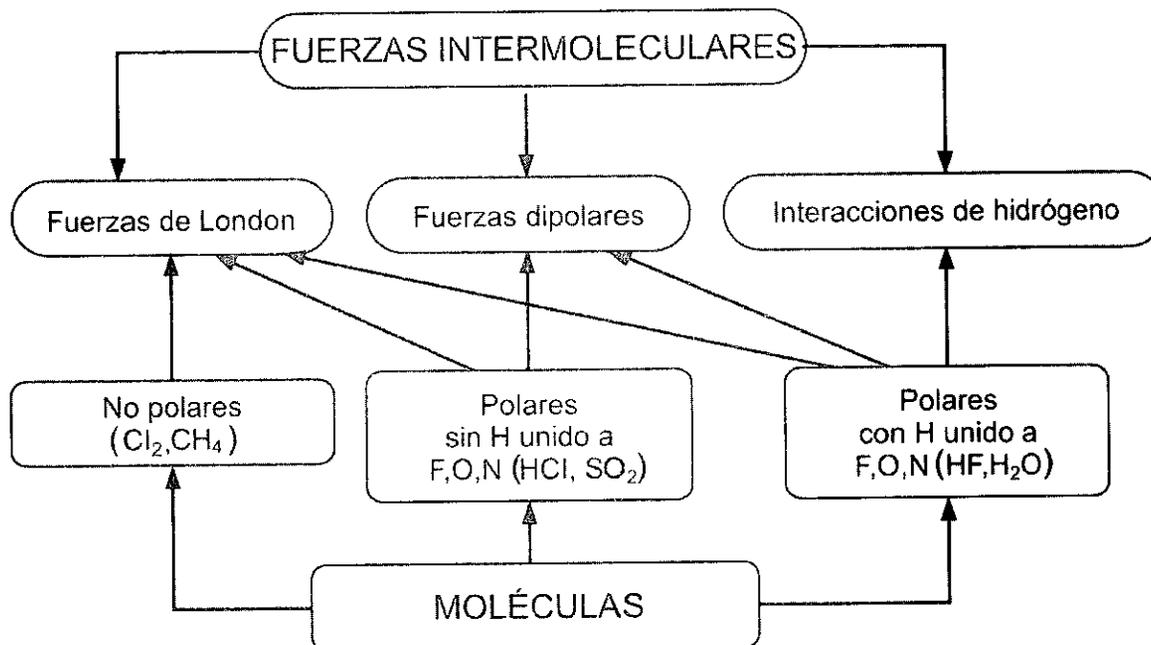


Figura 6.2: Fuerzas intermoleculares entre distintos tipos de moléculas.

Las fuerzas del enlace covalente y las fuerzas interiónicas son mucho más intensas que las fuerzas intermoleculares. Los tres tipos de fuerzas intermoleculares (London, dipolares y enlaces de hidrógeno), son mucho más débiles que las uniones iónicas y las covalentes.

Que una sustancia molecular sea un gas, un líquido o un sólido depende del predominio entre la energía de movimiento de sus moléculas (energía cinética) y la energía de atracción entre ellas debida a las fuerzas intermoleculares. Las moléculas de un gas permanecen separadas porque sus energías cinéticas son mucho mayores que las energías debidas a las fuerzas de atracción intermoleculares. En cambio, las moléculas de una sustancia en estado líquido o sólido permanecen muy cercanas, dado que su energía cinética media es insuficiente para vencer a las fuerzas de atracción intermoleculares.

Para producir la fusión o la vaporización de una sustancia es necesario entregar suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción entre las partículas que la componen y producir su separación. En efecto, cuando entregamos calor a una sustancia aumenta la energía cinética media de sus partículas y por lo tanto su velocidad media. Esto hace que la intensidad de las fuerzas de atracción disminuya de manera que las partículas se separen lo suficiente para producir la fusión o la vaporización.

Como la intensidad de las fuerzas interiónicas es mucho mayor que la de las fuerzas intermoleculares, los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias iónicas son mucho más elevados que los de las moleculares.

Los puntos de ebullición de las sustancias moleculares dependen de la intensidad de sus fuerzas intermoleculares.

Las fuerzas de London actúan entre las moléculas de todas las sustancias, las dipolares lo hacen entre moléculas polares y las interacciones de hidrógeno sólo entre moléculas polares que tienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo de flúor, de oxígeno o de nitrógeno. La intensidad total de las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas dependerá de la contribución de cada una de ellas.

Como las fuerzas de London dependen del tamaño de la nube electrónica de las moléculas, para comparar los puntos de ebullición de sustancias moleculares, debemos tener en cuenta el número total de electrones.

Las fuerzas de atracción entre moléculas polares con similar número de electrones son más intensas que entre las no polares. Por lo tanto, los puntos de ebullición de las sustancias polares son más elevados que los de las no polares de similar masa molar. Por otra parte, entre las moléculas polares, las que presentan enlaces de hidrógeno se atraen con mayor intensidad y en consecuencia es de esperar que sus puntos de ebullición sean más elevados.

FUERZAS DE ATRACCIÓN Y CAMBIOS DE ESTADO

Para comparar los valores de los puntos de fusión o de ebullición de sustancias debemos relacionarlos con las intensidades de las fuerzas de atracción entre las partículas que las componen.

En el Apéndice de este Capítulo se presenta una tabla con datos que permiten ejemplificar estos conceptos.

La diferencia entre la intensidad de las fuerzas de atracción entre las moléculas de sustancias con muy distinta masa molar, se debe casi siempre a la contribución de las fuerzas de London. En general, los puntos de ebullición de una sustancia de masa molar mucho mayor que otra son mayores, independientemente de la polaridad de las moléculas de las sustancias. No obstante, no es posible establecer una regla general que permita predecir las diferencias entre los puntos de ebullición de sustancias cuyas masas molares son diferentes.

RESUMIENDO

- Las fuerzas intermoleculares son más débiles que las fuerzas que mantienen unidos a los iones en los enlaces iónicos o a los átomos en los covalentes.
- La intensidad de las fuerzas intermoleculares depende de la polarizabilidad y de la polaridad moleculares.



LA QUÍMICA Y LA VIDA

EL AGUA Y EL HIELO

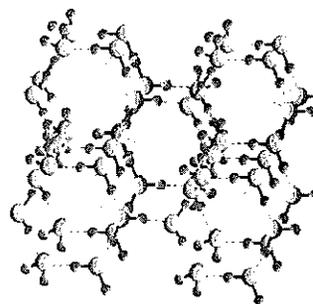
El agua en estado sólido (hielo) presenta algunas características peculiares. La mayoría de las sustancias en estado sólido son más densas que en estado líquido, razón por la cual el sólido se sumerge en el líquido. Sin embargo, esto no ocurre con el hielo cuya densidad es menor que la del agua en estado líquido y por lo tanto flota sobre su superficie. Este comportamiento sorprendente del agua puede ser explicado analizando su estructura molecular y las fuerzas intermoleculares que presenta.

A diferencia de casi todas las sustancias, el agua se dilata cuando se congela. En efecto, su densidad alcanza su máximo valor ($1,00 \text{ g/cm}^3$) a la temperatura de 4°C y por lo tanto es menor a otras temperaturas. Cuando una masa de agua se enfría por debajo de 4°C hasta 0°C , aumenta su volumen por lo que su densidad (masa/volumen) disminuye. Por encima de los 4°C , el agua se comporta como todos los líquidos aumentando su volumen con la temperatura y la densidad también disminuye. Esta propiedad del agua explica muchos hechos que observamos en nuestra vida cotidiana.

Cuando una masa de agua se enfría por debajo de 4°C , disminuye su densidad y queda en la parte superior. Por esta razón, en invierno los lagos comienzan a congelarse sobre la superficie. La capa de hielo formada flota sobre el agua que queda debajo sin con-

gelarse. Esto permite que los peces y otros organismos vivientes de aguas frías puedan sobrevivir debajo de la capa de hielo formada.

Este hecho está íntimamente relacionado con la estructura del hielo, en la que los enlaces de hidrógeno posibilitan la formación de una disposición hexagonal en forma de capas tridimensionales. Esta estructura es muy abierta y con grandes espacios vacíos, lo que explica la baja densidad del hielo.



Estructura cristalina del hielo

El proceso de fusión del hielo implica la ruptura de muchos de los enlaces de hidrógeno, destruyendo parcialmente la estructura cristalina. Esto posibilita que algunas de las moléculas de agua se acerquen formando una estructura más compacta. Los espacios hexagonales se ocupan parcialmente y el volumen de una determinada cantidad de agua decrece, aumentando su densidad hasta alcanzar su máximo valor a 4°C .

Por encima de esta temperatura, las moléculas de agua adquie-

ren suficiente energía cinética para separarse, por lo que su volumen aumenta y la densidad disminuye nuevamente.

Para elevar la temperatura de una masa de agua se requiere gran cantidad de energía en forma de calor para romper los enlaces de hidrógeno. Esto hace del agua un líquido ideal para transferir calor de un lugar a otro. Por ejemplo, se la usa en los sistemas de calefacción

por agua caliente ("losa radiante") y como refrigerante en los radiadores de los autos.

Gracias a la capacidad de formar puentes de hidrógeno y a la polaridad de sus moléculas, el agua tiene gran poder disolvente de sustancias iónicas y polares.

En el Capítulo 5 hemos analizado los enlaces químicos, y hemos descrito sólidos constituidos por diversas partículas (moléculas, iones, átomos) que están ordenadas regularmente en el espacio formando redes cristalinas. Ellos constituyen un excelente ejemplo para analizar los distintos tipos de interacciones entre partículas. Las fuerzas de atracción que mantienen unidas a las partículas de un sólido son de diversa índole y le confieren características macroscópicas bien diferenciadas.

FUERZAS ENTRE PARTÍCULAS Y CARACTERÍSTICAS DE LOS SÓLIDOS

- **Los sólidos iónicos** están formados por una red cristalina constituida por cationes y aniones, como por ejemplo el cloruro de potasio (KCl). Estos iones de distinto signo se mantienen unidos por fuerzas de atracción electrostática. Los compuestos iónicos en estado sólido no conducen la corriente eléctrica, debido a que los iones no pueden desplazarse libremente, y además no existen electrones libres que puedan actuar como portadores de carga eléctrica. Sin embargo, fundidos (en estado líquido) o disueltos (en solución), se vuelven buenos conductores, debido a la formación de iones. Los sólidos iónicos poseen altos puntos de fusión, ya que las fuerzas de atracción electrostática que deben vencerse para romper las estructuras cristalinas son grandes.
- **Los sólidos moleculares** son aquellos formados por moléculas que se mantienen unidas entre sí por fuerzas intermoleculares, de distinto tipo. Estas fuerzas son lo suficientemente altas como para mantener la estructura del sólido, aunque son mucho más débiles que las de los enlaces entre átomos o iones. Estos sólidos en general son blandos, poseen bajos puntos de fusión, y no conducen la corriente eléctrica, ya que los electrones están comprometidos en las uniones y no tienen libertad de movimiento. Muchas de las sustancias gaseosas, como por ejemplo el CO_2 , originan este tipo de sólidos cuando se las enfría. Otros ejemplos son el hielo y el azúcar común (sacarosa).
- **Los sólidos covalentes** constituyen un cristal formado por átomos unidos entre sí por enlaces covalentes, que se extienden en direcciones determinadas, formando estructuras tridimensionales. El diamante es el ejemplo típico de un sólido covalente.



Los sólidos metálicos están constituidos por una red formada por un conjunto de iones positivos (retículo catiónico formado por los “cores” de los átomos) y electrones deslocalizados. De esta manera, se establece una atracción electrostática entre cationes y electrones que mantienen la estructura metálica. Las propiedades de los metales varían ampliamente. Algunos como el sodio son tan blandos que pueden cortarse con un cuchillo, mientras que el hierro es sumamente duro. No obstante, debido a que la nube electrónica puede desplazarse a través de todo el retículo catiónico, poseen una alta conductividad térmica y eléctrica.

En la Tabla 6.5 se muestran el tipo de partículas que componen las sustancias sólidas, las interacciones entre las mismas y sus propiedades macroscópicas más importantes.

Tipo de Sólido	Partículas constitutivas	Fuerzas de atracción	Propiedades	Ejemplos
Iónico	Iones	Atracción electrostática entre iones de carga opuesta.	Muy duros, quebradizos. Alto punto de fusión. Buenos aisladores. Solubles en disolventes polares. Conducen la corriente eléctrica en estado líquido o disueltos en agua.	KCl, CaF ₂ , Na ₂ SO ₄
Molecular	Moléculas	Fuerzas intermoleculares.	Blandos, bajo punto de fusión, malos conductores del calor y de la corriente eléctrica.	I ₂ , hielo, CO ₂ (s), glucosa
Covalente	Átomos	Enlaces covalentes entre átomos.	Muy duros. Muy alto punto de fusión. En general son malos conductores del calor y de la corriente eléctrica.	Diamante Cuarzo (SiO ₂)
Metálico	Átomos	Atracción eléctrica entre cationes y electrones.	Relativamente duros, dúctiles y maleables. Brillantes. Punto de fusión relativamente alto. Buenos conductores del calor y de la electricidad.	Mg, Cu, Al, aleaciones

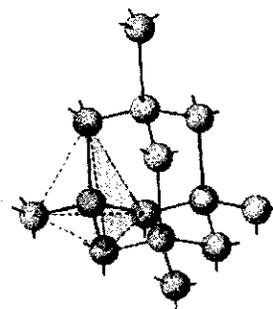
Tabla 6.5: Tipos de sólidos y sus propiedades.



Diamante y grafito

El diamante está constituido por átomos del elemento carbono. El grafito también. El primero es un cristal transparente muy duro a tal punto que es uno de los sólidos más duros que se conoce. Gracias a esta propiedad, el diamante es usado para cortar vidrios y aceros. El grafito, en cambio, es un sólido negro blando y quebradizo, utilizado como lubricante y principalmente en la fabricación de minas para lápices. Ahora bien, si el diamante y el grafito están formados por el mismo elemento, ¿Por qué lucen tan diferentes y se comportan tan distinto? La clave de la respuesta está en la manera en que los átomos de carbono están ordenados en ambos materiales.

El diamante tiene una estructura cristalina rígida, en la cual cada átomo de carbono está unido en forma covalente a otros cuatro. En la figura se muestra la estructura cristalina del diamante. Las bolitas representan los átomos de carbono. Cada átomo de carbono se halla en el centro de un tetraedro regular formado por los cuatro átomos de carbono vecinos. Los átomos de carbono están unidos entre sí por pares de electrones compartidos. La red de átomos de carbono se extiende a través de todo el cristal.



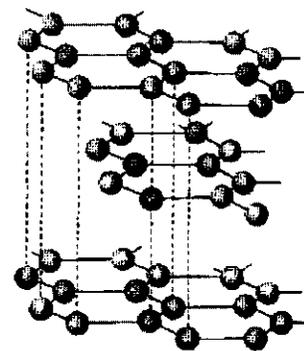
Estructura del diamante

El proceso de fusión del diamante implica romper estos enlaces covalentes entre los átomos de carbono lo que requiere una gran cantidad de energía. Por esta razón, el diamante tiene un punto de

fusión extremadamente alto (3550°C), incluso mayor que cualquier cristal iónico.

La dureza e inercia química del diamante son consecuencia de los fuertes enlaces covalentes existentes entre los átomos de carbono. Los cristales de diamante son malos conductores de la electricidad, puesto que no tienen electrones móviles, debido a que todos están involucrados en las uniones covalentes. Se presenta en forma de hermosos cristales transparentes, usados en joyería como piedras preciosas, siendo muy apreciadas las incoloras y las de matices especiales, como azul, rojo o verde. Los diamantes imperfectos, piedras grises o negras, no tienen valor como joyas, pero gracias a su dureza se usan para labrar y pulir otras piedras finas y también para barrenar rocas. La unidad de medida para calcular el valor de un diamante es el quilate, que equivale a 0,20 g.

Como hemos dicho, el carbono forma también otra estructura cristalina conocida como grafito.



Estructura del grafito

El grafito posee una estructura laminar formada por diversas capas de anillos hexagonales. En cada capa, un átomo de carbono está unido sólo a otros tres, por lo cual un electrón de cada átomo está relativamente libre para moverse. Esto hace del grafito un buen

conductor del calor y la electricidad.

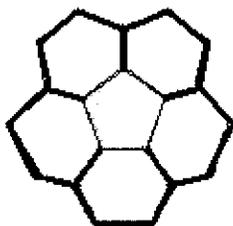
Mientras en los anillos que forman cada capa los átomos de carbono están unidos en forma covalente, las capas se atraen mutuamente por fuerzas de London, que son mucho más débiles. Así, las capas pueden deslizarse entre sí con relativa facilidad, por lo que el grafito puede usarse como lubricante y en la fabricación de minas para lápices.

Estas estructuras tan diferentes son las que nos dan la razón para explicar porqué el diamante es tan duro mientras que el grafito se rompe fácilmente.

Los fullerenos

Hasta 1985, sólo se mencionaban dos variedades alotrópicas del carbono: el grafito y el diamante. En ese año, los estadounidenses Robert Curl y Richard Smalley en conjunto con el inglés Harold Kroto, descubrieron una nueva variedad del carbono, correspondiente a moléculas de masa molecular muy elevada, siendo las más frecuentes las formadas por 60 o 70 átomos de carbono (C_{60} y C_{70}).

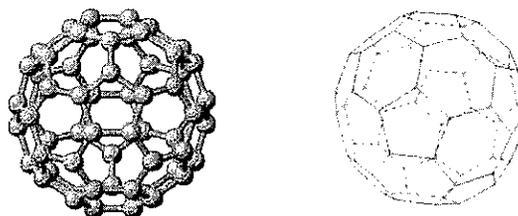
Estas moléculas tienen formas esferoidales y son muy parecidas a las estructuras metálicas que solía construir el arquitecto norteamericano Richard Buckminster Fuller (1895-1983).



pentágono rodeado por cinco hexágonos

En homenaje a Buckminster Fuller, los científicos decidieron llamar "fullerenos" a esta nueva familia de moléculas de carbono.

Mientras que el diamante y el grafito presentan una estructura reticular extendida, los fullerenos tienen una estructura molecular tridimensional cerrada sobre sí misma, siendo la más común la formada por 60 átomos de carbono. Su fórmula molecular es C_{60} y su masa molecular 720 u. Los 60 átomos de carbono del C_{60} están unidos formando un poliedro cuyas caras son pentágonos y hexágonos, con los átomos de carbono en sus vértices. Cada pentágono del poliedro está rodeado por cinco hexágonos. Las uniones químicas entre estos átomos siguen el mismo patrón que las costuras de una pelota de fútbol.



La extraordinaria simetría de este tipo de molécula le confiere propiedades físicas y químicas sorprendentes. Sus posibles usos son actualmente objeto de amplias investigaciones.

EJERCICIOS

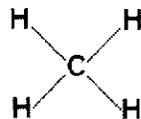
1_ Para cada una de las moléculas de tipo AX_n , cuya forma geométrica se indica a continuación, indicar su atomicidad y el número de pares electrónicos libres en el átomo central.

- | | |
|--|----------------|
| a) Lineal | d) Triangular |
| b) Angular (ángulo de enlace $< 120^\circ$) | e) Piramidal |
| c) Angular (ángulo de enlace $< 109,5^\circ$) | f) Tetraédrica |

2_ Predecir la forma geométrica de las siguientes especies mediante la TRePEV:

- a) BeF_2 b) CO_2 c) SO_3 d) CF_4 e) CO_3^{2-} f) H_2S g) BrO_4^- h) PF_3

3_ Explicar por qué la forma geométrica de la molécula de metano no puede ser cuadrada plana con los cuatro átomos de hidrógeno en los vértices y el carbono en el centro, como se muestra en la figura.



4_ Con algunos de los elementos P, H, O, C y S, escribir las fórmulas de:

- | | |
|---|---|
| a) una molécula de geometría lineal | d) un catión monovalente de geometría piramidal |
| b) una molécula de geometría angular | e) un anión divalente de geometría tetraédrica |
| c) una molécula de geometría triangular | |

5_ Una molécula del compuesto H_2XO_4 tiene en total 50 protones. Escribir su estructura de Lewis e indicar la forma geométrica del anión XO_4^{2-} .

6_ Escribir la estructura de Lewis de un anión trivalente de forma tetraédrica formado por un átomo de P y átomos de O.

7_ Un átomo de nitrógeno forma con átomos de oxígeno, un anión monovalente en el cual el nitrógeno no tiene pares de electrones libres. Escribir la estructura de Lewis del anión y predecir su forma geométrica, indicando el ángulo de enlace.

8_ Un átomo de cloro forma con átomos de oxígeno un anión monovalente de forma piramidal. Escribir la fórmula de Lewis del anión y estimar su ángulo de enlace.

9_ Un átomo de azufre forma con tres átomos de oxígeno un anión divalente. Escribir la estructura de Lewis del anión, predecir su geometría y estimar su ángulo de enlace.

10_ Sabiendo que el anión XO_3^{2-} tiene en total 42 electrones, escribir la estructura de Lewis de la molécula XO_3 , indicar la geometría y el ángulo de enlace.

11_ Un átomo del elemento X que pertenece al tercer período, forma con átomos de cloro una molécula que tiene tres enlaces covalentes simples. Escribir la estructura de Lewis de la molécula, e indicar su forma geométrica y ángulo de enlace.

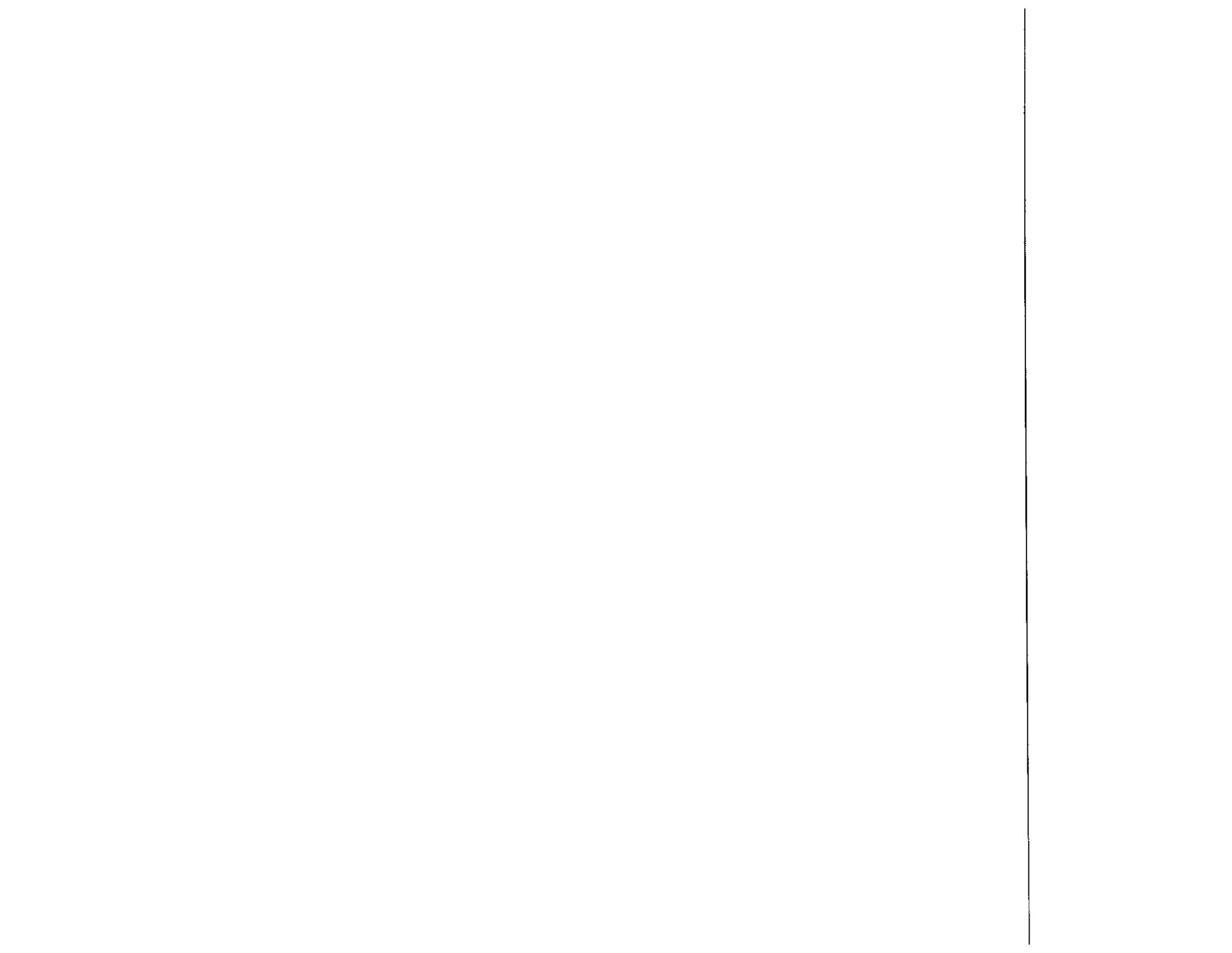
- 12_ Escribir las fórmulas de dos sustancias cuyas moléculas estén formadas por átomos diferentes, que tengan momento dipolar nulo y otras dos cuyo momento dipolar no sea nulo.
- 13_ Explicar, desde el punto de vista de la forma geométrica, por qué el momento dipolar del CO_2 es nulo y el del SCO no.
- 14_ Dadas las sustancias: SiF_4 ; I_2O ; NF_3 ; SO_3 ; H_2S . Indicar su geometría molecular. ¿Cuál o cuáles tienen momento dipolar nulo?
- 15_ Explicar la diferencia entre un dipolo transitorio y uno permanente.
- 16_ Dadas las siguientes proposiciones indicar si son verdaderas o falsas.
- Cuanto mayor es la temperatura de una sustancia molecular, más intensas son las fuerzas de London entre sus moléculas.
 - Las moléculas de agua no forman interacciones de hidrógeno con moléculas de otras sustancias.
 - El punto de ebullición del bromo es mayor que el del cloro, porque las moléculas de bromo son más polarizables que las de cloro.
 - Entre las moléculas de amoníaco en estado líquido, actúan los tres tipos de fuerzas intermoleculares.
 - Cuanto más próximas están las moléculas de metano entre sí, más intensas son sus fuerzas dipolares.
- 17_ Indicar qué tipo de fuerzas intermoleculares actúan en estado líquido, en las sustancias:
- a) Xe b) CH_3I c) HI d) CH_3OH e) CCl_4
- 18_ Colocar las sustancias O_2 , HCl y HBr en orden creciente de sus puntos de ebullición.
- 19_ a) Dadas las especies siguientes, seleccionar aquellas que forman unión hidrógeno entre sus moléculas:
HF, H_2S , CH_3OCH_3 .
- b) ¿Cuál o cuáles de las moléculas de las siguientes sustancias forman unión hidrógeno con moléculas de agua?: amoníaco, fosfina, CH_3OH , CH_4 .
- 20_ Justificar cuál de las sustancias de cada uno de los siguientes pares, se espera que tenga mayor punto de ebullición.
- a) NaCl y HBr b) CO_2 y SiO_2 c) CSO y CS_2 d) Cl_2O y I_2O e) O_2 y H_2S
- 21_ Utilizando algunos de los elementos C, N, Cl, H, O y K, escribir las fórmulas de:
- una sustancia binaria sólida de alto punto de fusión.
 - una sustancia binaria líquida de bajo punto de fusión.
 - dos sustancias formadas por distintos elementos, en las que sólo actúen las fuerzas de London entre sus moléculas.
 - dos sustancias que presenten fuerzas dipolares entre sus moléculas.
 - una sustancia que forme enlace de hidrógeno entre sus moléculas y las de agua.
- 22_ Dadas las sustancias H_2S , Na_2O , CH_3OH y CH_4 , colocarlas por orden creciente de sus puntos de ebullición, y seleccionar una cuyo momento dipolar total sea nulo.

APÉNDICE DEL CAPÍTULO 6

Fuerzas intermoleculares y puntos de ebullición de algunas sustancias

Sustancia	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Forma Geométrica	Momento dipolar (D)	Fuerzas Intermoleculares	Punto de ebullición (°C)
agua	H ₂ O	18,0	angular	1,85	L, D, H	100
amoníaco	NH ₃	17,0	piramidal	1,46	L, D, H	-33,4
arsina	AsH ₃	78,0	piramidal	0,16	L, D	-55
bromuro de hidrógeno	HBr	81,0	lineal	0,80	L, D	-66,8
bromuro de metilo	CH ₃ Br	93,0	tetraed. irreg.	1,80	L, D	3,56
cloroformo	CHCl ₃	119,5	tetraed. irreg.	1,02	L, D	61,2
cloruro de hidrógeno	HCl	36,5	lineal	1,08	L, D	-84,9
cloruro de metilo	CH ₃ Cl	48,5	tetraed. irreg.	1,87	L, D	-23,7
dióxido de azufre	SO ₂	64,0	angular	1,60	L, D	-10,0
dióxido de carbono	CO ₂	44,0	lineal	0	L	-78,5
disulfuro de carbono	CS ₂	78,0	lineal	0	L	46,3
fluoroformo	CHF ₃	70,0	tetraed. irreg.	1,60	L, D	-82,2
fluoruro de hidrógeno	HF	20,0	lineal	1,92	L, D, H	19,5
fluoruro de metilo	CH ₃ F	32,0	tetraed. irreg.	1,81	L, D	-78,4
fosfina	PH ₃	34,0	piramidal	0,55	L, D	-87,4
ioduro de metilo	CH ₃ I	142	tetraed. irreg.	1,60	L, D	42,5
metano	CH ₄	16,0	tetraédrica	0	L	-161
metanol	CH ₃ OH	32,0	tetraed. irreg.	1,80	L, D, H	65,0
monóxido de carbono	CO	28,0	lineal	0,097	L, D	-191
monóxido de nitrógeno	NO	30,0	lineal	0,070	L, D	-152
silano	SiH ₄	32,1	tetraédrica	0	L	-112
sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	34,0	angular	0,97	L, D	-60,7
tetrabromuro de carbono	CBr ₄	332	tetraédrica	0	L	189,5
tetracloruro de carbono	CCl ₄	154	tetraédrica	0	L	76,5
tetrafluoruro de carbono	CF ₄	88,0	tetraédrica	0	L	-129
tetrahidruro de germanio	GeH ₄	76,6	tetraédrica	0	L	-88,5
tribromuro de boro	BBr ₃	251	triangular	0	L	91,3
tricloruro de boro	BCl ₃	117	triangular	0	L	12,5
tricloruro de fósforo	PCl ₃	137,5	piramidal	0,78	L, D	74,2
trifluoruro de arsénico	AsF ₃	132	piramidal	2,81	L, D	-63,0
trifluoruro de boro	BF ₃	67,8	triangular	0	L	-99,9
trifluoruro de fósforo	PF ₃	88,0	piramidal	1,03	L, D	-101,5
trifluoruro de nitrógeno	NF ₃	71,0	piramidal	0,22	L, D	-128,8

Nota: L: Fuerzas de London, D: Fuerzas Dipolares, H: Enlace de hidrógeno



7

COMPUESTOS DEL CARBONO

1. INTRODUCCIÓN

Familias y grupos funcionales

2. HIDROCARBUROS

Alcanos

Alquenos

Alquinos

Hidrocarburos aromáticos

Compuestos halogenados

3. COMPUESTOS OXIGENADOS

Alcoholes

Éteres

Aldehídos y cetonas

Ácidos carboxílicos

Ésteres

4. COMPUESTOS NITROGENADOS

Aminas

Amidas

Nitrilos

5. ISOMERÍA

Isomería estructural

Estereoisomería

6. PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA MOLECULAR

Puntos de ebullición de sustancias orgánicas

Solubilidad de sustancias orgánicas en agua

7. POLÍMEROS Y BIOPOLÍMEROS

8. GRASAS Y ACEITES

1. INTRODUCCIÓN

Hacia fines del siglo XVII en la Escuela de Química de Nicolás Lemery los compuestos de origen natural se clasificaban en tres clases según la fuente de la cual proviniesen: minerales, vegetales y animales. En 1770 Tobern Bergman, un químico sueco, fue el primero en llamar orgánicas a las sustancias provenientes de los organismos vivientes. En 1774, Antoine Laurent Lavoisier comprobó que en la combustión de sustancias de origen animal o vegetal se formaban siempre dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) y en algunos casos también óxidos de nitrógeno y de fósforo. Concluyó entonces que todos estos compuestos contenían carbono e hidrógeno y muchas veces nitrógeno y fósforo.

Hay muchísimas sustancias orgánicas de origen natural como la madera, el algodón, la lana, el petróleo, las grasas y aceites, los azúcares, las esencias de flores y frutos, las proteínas, las hormonas, las resinas y gomas vegetales, y los alcaloides. Cuando fue posible determinar la composición de estas sustancias los químicos las emplearon como modelos para obtener productos sintéticos similares u otros diferentes, con propiedades nuevas o más específicas. El desarrollo de nuevos polímeros sintéticos es constante. Los estudios orientados a la producción de proteínas para la alimentación a partir de materias primas económicas, la producción de sustancias por métodos de fermentación en gran escala y el avance tecnológico en los procesos de destilación de petróleo, que aseguran más y mejores combustibles, son sólo algunos ejemplos de aplicación técnica de la Química Orgánica.

En 1815 Berzelius y muchos químicos de aquella época aceptaban la anterior clasificación y explicaban las diferencias considerando que los compuestos producidos por los seres vivos u orgánicos debían su origen a la intervención de una fuerza propia de la vida o “fuerza vital”, se daba por sentado que tales compuestos no podían ser obtenidos en el laboratorio partiendo de sus elementos o de compuestos “inorgánicos”. Sin embargo, en 1828 el químico alemán Friedrich Wöhler realizó su célebre síntesis de la urea (un componente de la orina) a partir de una sustancia inorgánica (cianato de amonio) y este hecho representó el inicio de una lenta evolución del pensamiento científico. Durante el siglo XIX se fue aceptando cada vez más la idea de que los compuestos orgánicos podían sintetizarse en el laboratorio y los hechos experimentales así lo fueron demostrando. En 1845 Kolbe sintetizó el ácido acético a partir de compuestos inorgánicos y se cree que fue el primero en usar la palabra “síntesis” en una publicación de Química Orgánica. En 1860 Marcelin Berthelot publicó su obra “La Chymie Organique Fondée sur la Synthèse”, y la teoría de la “fuerza vital” dejó de ser considerada válida.

En adelante se entendería por Química Orgánica el estudio de los **compuestos del carbono**. Esta temprana definición, mantiene aún hoy su fundamento: los compuestos orgánicos superan los 10 millones y el número de ellos sintetizados en laboratorios es mucho mayor que los aislados de la naturaleza.

Pocos de los elementos químicos conocidos forman parte de los compuestos orgánicos. El carbono está siempre presente en ellos. Prácticamente siempre hay hidrógeno y frecuentemente oxígeno, nitrógeno y halógenos. Algunas veces se encuentra azufre y menos frecuentemente fósforo. Los metales entran en la composición de los compuestos organometálicos, una clase especial de compuestos orgánicos. Así, se puede decir que la enorme mayoría de los compuestos orgánicos conocidos están formados por C, H, O, halógenos, N, S y P. Los átomos de estos elementos están en su mayor parte unidos por enlaces covalentes o con predominio de carácter covalente.

Las características del carbono son:

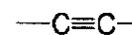
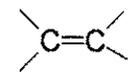
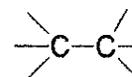
- El carbono es un no metal típico que encabeza el grupo 14 (IVA) de la clasificación periódica. Dado que su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$, tiene cuatro electrones en su nivel más externo y forma cuatro enlaces en casi todos sus compuestos.
- Cuando los enlaces son simples los pares de electrones tienen disposición tetraédrica. Cuando hay un doble enlace la disposición es plana triangular y en el caso de enlaces triples la disposición es lineal.
- El carbono es capaz de combinarse con la mayoría de los elementos, pero las uniones más frecuentes las establece consigo mismo y con el hidrógeno.
- A diferencia de lo que ocurre con átomos de otros elementos, los átomos de carbono pueden unirse entre sí y con el hidrógeno indefinidamente, formando largas cadenas lineales, ramificadas o cíclicas.
- En las estructuras orgánicas se pueden distinguir cuatro tipos de átomos de carbono: carbono primario, secundario, terciario y cuaternario, según el átomo de carbono esté unido a uno, dos, tres o cuatro átomos de carbono respectivamente. En la cadena carbonada adjunta se pueden apreciar los cuatro tipos de átomos de carbono.
- La estructura del átomo de carbono y sus propiedades explican adecuadamente la covalencia, el encadenamiento y la isomería, que permite interpretar las propiedades de los compuestos orgánicos.

Las moléculas orgánicas tienen enlaces C-C y C-H. Los primeros forman la columna vertebral o esqueleto de la molécula. La disposición de los enlaces determina la forma de la molécula, que a su vez influye en las propiedades macroscópicas de la sustancia y en su reactividad química.

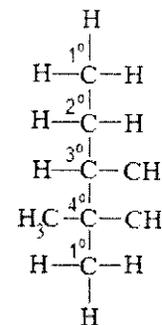
Familias y Grupos Funcionales

Teniendo en cuenta sus características estructurales y su elevado número, los compuestos del carbono se clasifican en familias cuyas reactividades a menudo es posible predecir. Una **familia** es un conjunto de sustancias de similar estructura que posee propiedades químicas semejantes. Entre estas sustancias podemos citar los alcoholes, los aldehídos, los ácidos carboxílicos, etc.

Todos los compuestos que pertenecen a una determinada familia presentan una cadena hidrocarbonada de distinta longitud o forma, denominada cadena soporte, a la cual está unido un átomo o grupo de átomos llamado **grupo funcional**. El grupo funcional es el mismo para todos los miembros de una familia y es el que le confiere el comportamiento fisicoquímico característico.



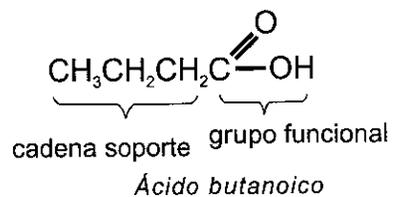
Enlaces C-C:
simple, doble y triple



Tipos de átomos de carbono

A continuación se muestra la fórmula del ácido butanoico (perteneciente a la función química o familia de los ácidos) donde se destacan la cadena soporte y el grupo funcional.

El ácido butanoico está formado por una cadena soporte que contiene tres átomos de carbono y el grupo funcional carboxilo: $-\text{COOH}$.



En la Tabla 7.1 se presentan las familias de compuestos orgánicos más comunes y la estructura de los grupos funcionales característicos de las mismas. Asimismo se indican las terminaciones o sufijos empleadas en su nomenclatura y un ejemplo sencillo de cada familia.

Familia	Grupo Funcional	Terminación o sufijo	Ejemplos
Alcanos	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	ano	etano
Alquenos	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	eno	eteno
Alquinos	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	ino	etino
Alcoholes	$-\text{OH}$	ol	etanol
Éteres	$-\text{O}-$	éter	dietiléter
Aldehídos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{H} \end{array}$	al	etanal
Cetonas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}- \end{array}$	ona	propanona
Ácidos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	oico	ácido etanoico

Familia	Grupo Funcional	Terminación o sufijo	Ejemplos
Ésteres	—C(=O)—O—	ato	etanoato de metilo
Amidas	—C(=O)—NH_2	amida	etanamida
Amina 1°	—NH_2	amina	etilamina
Amina 2°	>N—H	amina	dimetilamina
Amina 3°	—N—	amina	trimetilamina
Nitrilos	$\text{—C}\equiv\text{N}$	nitrilo	propanonitrilo

Tabla 7.1: Familias y grupos funcionales

Las funciones químicas permiten predecir las propiedades químicas y algunas físicas de las sustancias. Por otra parte, conociendo los nombres correctos que corresponden a determinadas estructuras será posible representarlas y buscar en índices de libros y publicaciones una descripción más completa o especializada del compuesto.

Como ya se ha mencionado el número de compuestos orgánicos conocidos es muy grande y crece continuamente. En el año 1787 Lavoisier indicó la necesidad de reformar y perfeccionar la nomenclatura de la Química. En esa época se conocían muy pocas de las sustancias llamadas orgánicas: unos 20 ácidos, el alcohol, el éter, el almidón y el alcanfor. Unos 100 años después su número era de unos 12.000 compuestos, en 1910 se registraban ya 150.000, en 1940 eran 540.000 y actualmente superan los 10.000.000.

Se hizo cada vez más necesario fijar criterios que permitieran nombrar tantas sustancias en forma metódica y sin confusiones. Se realizaron varios intentos en ese sentido durante el siglo XIX. En 1889 en ocasión del Primer Congreso Internacional de Química, realizado en París, se creó una "Comisión Internacional de Nomenclatura Química", que reunida más tarde en Ginebra sentó las bases del llamado Sistema de Ginebra. A partir de 1947 se la llamó "Unión Internacional de Química Pura y Aplicada" (IUPAC) y desde entonces revisa y amplía las reglas de la nomenclatura. Estas reglas son de validez internacional.

2. HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son los compuestos orgánicos más sencillos, están formados únicamente por carbono e hidrógeno. En las moléculas de los hidrocarburos los átomos de carbono pueden formar cadenas abiertas (hidrocarburos acíclicos) o cerradas (hidrocarburos cíclicos). Tanto los hidrocarburos acíclicos como los cíclicos pueden tener sus átomos de carbono unidos por enlaces simples (hidrocarburos saturados) o múltiples (hidrocarburos no saturados o insaturados).

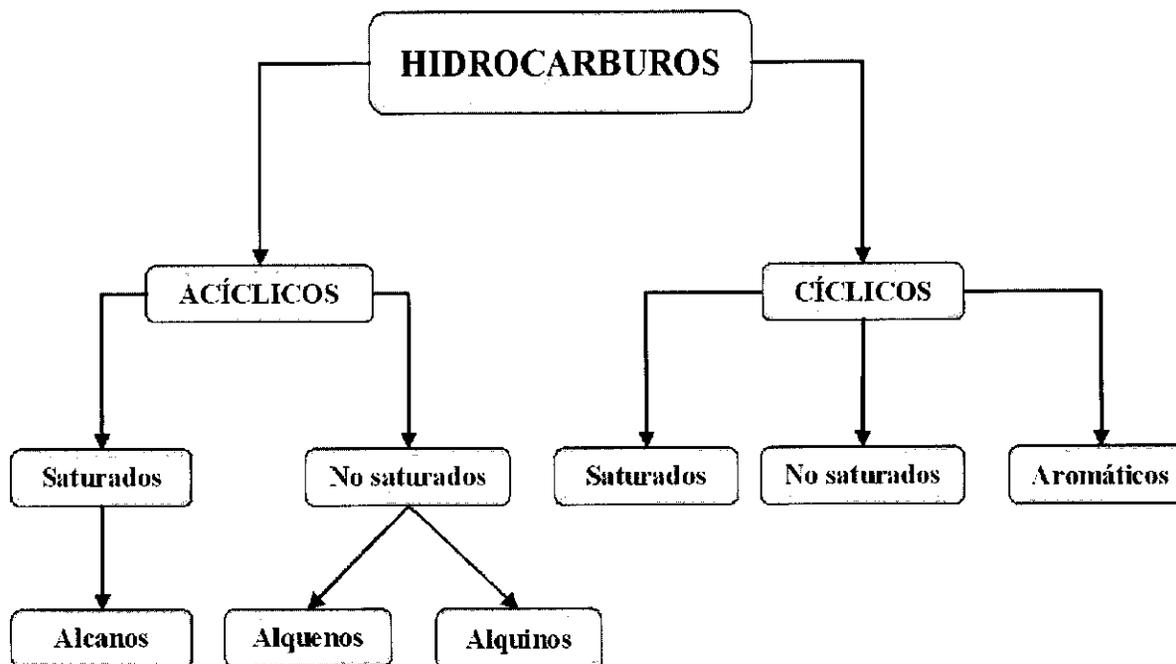


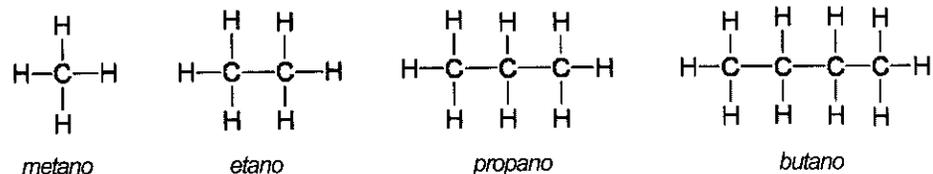
Figura 7.1: Clasificación de hidrocarburos

Realizaremos una detallada descripción de la nomenclatura de los hidrocarburos ya que luego será usada como base para nombrar a los demás compuestos orgánicos. Las reglas básicas empleadas en su nomenclatura se irán ampliando a medida que estudiemos los distintos grupos funcionales.

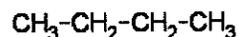
Alcanos

Son hidrocarburos **saturados** porque sus moléculas tienen sólo enlaces simples y no es posible adicionarles más átomos de hidrógeno. Su fórmula molecular general es C_nH_{2n+2} . Se los llama también parafinas y se encuentran presentes en el gas natural y en el petróleo. Los nombres de los

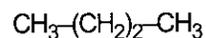
alcanos llevan la terminación o sufijo "ano". Comenzaremos con los que tienen su cadena carbonada lineal. El más sencillo es el metano que tiene un solo átomo de carbono. El de dos carbonos es el etano, el de tres el propano y el de cuatro el butano. Sus fórmulas estructurales son:



Las formas más corrientes de representarlos son las fórmulas condensadas también llamadas semidesarrolladas. Por ejemplo, la fórmula condensada del butano es:



En la práctica se usa mucho simplificar la fórmula estructural indicando entre paréntesis el número de grupos metileno (-CH₂-). De esta manera el butano se escribe:

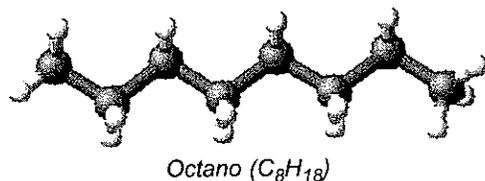


Los hidrocarburos de cadena normal o lineal, cuyas moléculas tienen 5 o más átomos de carbono se nombran con el prefijo griego o latino que indica el número de carbonos, seguido de la terminación "ano". Otra forma de representar a los alcanos es mediante fórmulas de esqueleto, en las cuales cada línea representa la unión entre dos átomos de carbono y no se indican los átomos de hidrógeno que se sobreentiende están unidos a dichos carbonos. Por ejemplo, las fórmulas de esqueleto del pentano y del octano son:



Estas representaciones son ampliamente usadas para simplificar la escritura de moléculas muy grandes.

Vimos que en la molécula de metano (CH₄) el átomo de carbono tiene los pares de electrones compartidos orientados hacia los vértices de un tetraedro regular, formando ángulos de enlace de 109,5°. Por lo tanto, cuando se unen varios átomos de carbono cada uno de ellos se encuentra también en el centro de un tetraedro y su representación espacial toma la forma siguiente:



Metano: componente del gas natural y de calefacción.

Propano: componente del gas envasado.

Butano: componente del gas envasado, también empleado en encendedores descartables.

Naftas: contienen alcanos de 5 a 12 carbonos y otros hidrocarburos. Son mezclas de muchos componentes.



Cap. 6

De esta manera es posible representar un gran número de compuestos cuyas moléculas contienen desde dos hasta numerosos átomos de carbono unidos entre sí, formando largas cadenas en zigzag.

• Series homólogas

El carbono, al unirse sucesivamente con otros átomos de carbono, da origen a cadenas carbonadas, observándose una variación gradual en las propiedades físicas de los compuestos resultantes debido al paulatino aumento de la longitud de la cadena. Las series de compuestos cuyos miembros tienen funciones químicas iguales y cadenas de carbono que difieren en un grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) se denominan series homólogas.

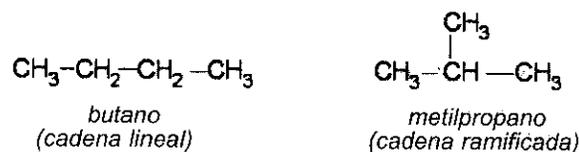
El conocimiento de la tendencia en la variación de las propiedades de la serie, permite predecir las propiedades de los miembros de la misma. Los alcanos de cadena lineal constituyen una serie homóloga. En la siguiente Tabla 7.2 se presentan sus fórmulas, nombres y puntos de ebullición. Como puede observarse sus puntos de ebullición aumentan a medida que crece la cadena y conociendo la tendencia podemos predecir, por ejemplo, que un alcano de once átomos de carbono, tendrá un punto de ebullición mayor que el decano y menor que el de uno de doce átomos de carbono.

Los cuatro primeros miembros de la serie llevan nombres comunes, mientras que los restantes se designan con un prefijo griego que indica el número de átomos de carbono de la cadena.

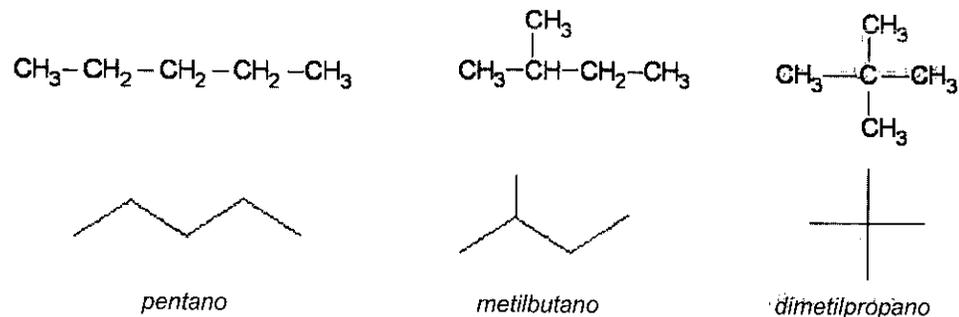
Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Nombre	Punto de Ebullición (°C)
CH_4	CH_4	metano	-161
C_2H_6	CH_3CH_3	etano	-89
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	propano	-42
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	butano	-0,5
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	pentano	-36
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	hexano	-68
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	heptano	-98
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	octano	-125
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	nonano	-151
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	decano	-174

Tabla 7.2: Alcanos de cadena lineal

Los alcanos cuyas moléculas tienen cuatro o más átomos de carbono también pueden formar cadenas no lineales y se llaman alcanos ramificados. Por ejemplo para la fórmula molecular C_4H_{10} podemos escribir dos fórmulas estructurales, una lineal y otra ramificada, que corresponden a dos compuestos distintos:

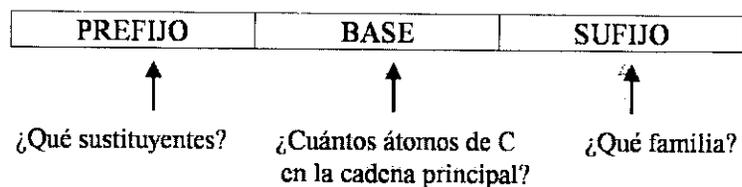


Análogamente, hay tres compuestos cuya fórmula molecular es C_5H_{12} que corresponden a tres fórmulas estructurales, una lineal y dos ramificadas, cuyas representaciones con fórmulas semidesarrolladas y de esqueleto son:



Estos compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero sus átomos están unidos de diferente manera (o sea tienen distinta disposición de sus enlaces), se llaman **isómeros estructurales**. Presentan distintas propiedades físicas y químicas. El número de isómeros estructurales o de cadena crece a medida que aumenta la longitud de la cadena.

Los nombres IUPAC de los alcanos, al igual que los de los demás compuestos orgánicos, comprenden tres partes:



Radicales alquilo

Un grupo sustituyente hidrocarbonado, formado "quitando" un H a un alcano, se denomina **grupo o radical alquilo** y se nombra cambiando la terminación "ano" por "ilo". Se representan en forma general como -R.

Isómeros de cadena: Son compuestos con igual fórmula molecular que pertenecen a una misma familia pero difieren en la estructura de su cadena carbonada, es decir, la conectividad entre sus átomos es distinta

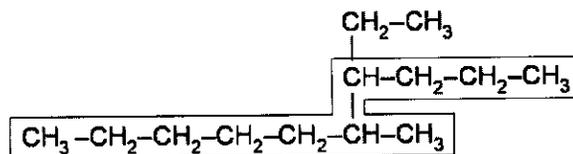
A continuación se representan algunos grupos alquilo:

Alcano	Nombre	Grupo o radical	Nombre
CH ₄	metano	CH ₃ -	metilo
CH ₃ -CH ₃	etano	CH ₃ -CH ₂ -	etilo
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	propano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	propilo
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	propano	CH ₃ - $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \end{array}$ -CH ₃	isopropilo
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	butano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	butilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	metilpropano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	terbutilo

• Reglas de Nomenclatura

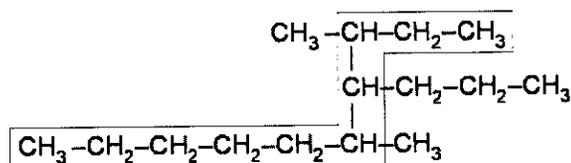
Seguiremos una nomenclatura sistemática basada en una serie de reglas sencillas recomendadas por la IUPAC, que permite formular y nombrar a los alcanos y sus derivados.

- a) Se identifica la cadena carbonada más larga (cadena principal) y se usa el nombre de ésta como base del nombre del compuesto.

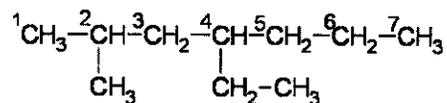


En este ejemplo la cadena principal tiene 10 átomos de carbono y por lo tanto es un derivado del decano.

- b) Si existen dos cadenas de igual longitud se elige como principal la más ramificada.



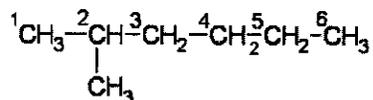
c) Se numeran los átomos de carbono de la cadena principal de manera tal que las ramificaciones o sustituyentes tengan el número más bajo posible.



d) Se identifican los sustituyentes o radicales alquilo (metilo y etilo en el ejemplo anterior).

e) Se especifica la posición del sustituyente indicando el número del átomo de carbono de la cadena principal al cual está unido.

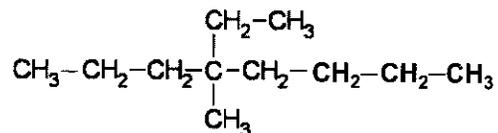
f) Se coloca dicho número delante del nombre del sustituyente separado del mismo por un guión. A continuación se escribe el nombre del sustituyente y del hidrocarburo principal como una sola palabra.



2-metilhexano

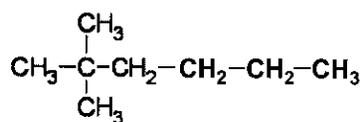
g) Si hay varios sustituyentes en la cadena se procede como se indicó anteriormente y se ordenan alfabéticamente. Por ejemplo, el nombre del hidrocarburo del ítem a) es 4-etil-5-metildecano y el del ítem b) es 3,5-dimetil-4-propildecano.

h) Si hay dos sustituyentes en el mismo átomo de carbono, se asigna a ambos el mismo número y se los escribe en orden alfabético.

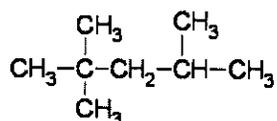


4-etil-4-metiloctano

i) Si hay dos o más sustituyentes idénticos en el mismo o en distintos carbonos se usan los prefijos "di", "tri", "tetra", según corresponda. Estos prefijos no se consideran para el orden alfabético. Se especifica la posición de los sustituyentes y los números que indican dicha ubicación se separan por "comas".



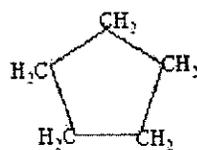
2,2-dimetilhexano



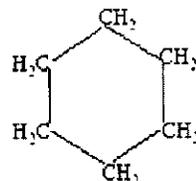
2,2,4-trimetilpentano

• Cicloalcanos

Los cicloalcanos son hidrocarburos de cadena cerrada, en los que los átomos de carbono se unen mediante uniones simples formando anillos o ciclos, como se muestran en las figuras.



ciclopentano



ciclohexano

Estos hidrocarburos, también llamados ciclanos o cicloparafinas, se nombran anteponiendo el prefijo "ciclo" al nombre del alcano correspondiente. Su fórmula general es C_nH_{2n} . Si bien los anillos de los cicloalcanos pueden tener desde 3 hasta un gran número de átomos de carbono, los más comunes y estables son los anillos de 5 y 6 átomos. Suelen representarse como figuras geométricas, en las cuales cada vértice representa un átomo de carbono:



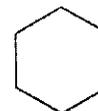
ciclopropano



ciclobutano

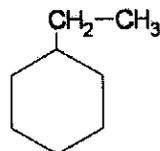


ciclopentano



ciclohexano

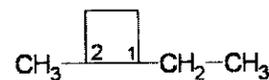
Si el cicloalcano tiene más de un sustituyente se numeran los átomos de carbono de manera tal de asignar a dichos sustituyentes los números más bajos posibles.



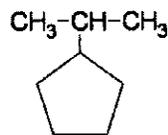
etilciclohexano



1,3-dimetilciclopentano



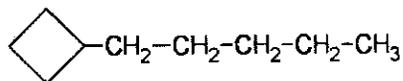
1-etil-2-metilciclobutano



isopropilciclopentano

Al igual que los grupos alquilo, los grupos o radicales que derivan de estos hidrocarburos se denominan cicloalquilos.

Si un cicloalcano está unido a una cadena carbonada de mayor número de carbonos que el ciclo, se nombra a éste como un radical cicloalquilo sustituyente de la cadena.



1-ciclobutilpentano

Alquenos

Los alquenos u olefinas son hidrocarburos no saturados, tienen menos átomos de hidrógeno que los alcanos de igual número de carbonos. Se caracterizan por tener una o más uniones dobles entre átomos de carbono (C=C) y presentan, debido a ello, una reactividad química especial. La fórmula general para los que tienen un solo doble enlace es C_nH_{2n} y se nombran de manera similar a los alcanos pero con la terminación "eno".

Si se comparan las fórmulas generales de alquenos y cicloalcanos se ve que son iguales, por lo tanto son isómeros. En la Tabla 7.3 se indican los nombres y puntos de ebullición de los alquenos de cadena lineal cuyo doble enlace está en el carbono 1.

Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Nombre	P.de ebullición (°C)
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	eteno	-102
C_3H_6	$CH_2=CHCH_3$	propeno	-48
C_4H_8	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1-buteno	-6,5
C_5H_{10}	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$	1-penteno	30
C_6H_{12}	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$	1-hexeno	63,5
C_7H_{14}	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	1-hepteno	93
C_8H_{16}	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	1-octeno	122,5
C_9H_{18}	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	1-noneno	146
$C_{10}H_{20}$	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	1-deceno	171

Tabla 7.3: Alquenos de cadena lineal

Como puede verse en la serie homóloga de estos alquenos sus miembros difieren en el número de grupos metileno ($-CH_2-$) y sus puntos de ebullición crecen con la longitud de la cadena.

Los nombres industriales del eteno, propeno y buteno son, respectivamente: etileno, propileno y butileno.

Al igual que en los alcanos, en los alquenos se emplean generalmente las fórmulas semidesarrolladas o condensadas. También suelen representarse con las fórmulas de esqueleto.

Los alquenos se producen industrialmente mediante el cracking de los hidrocarburos del gas natural y del petróleo.

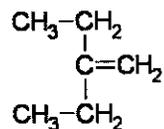
El eteno o etileno es usado en la síntesis de muchos compuestos: etanol, polietileno, etc.

El propileno y el buteno se emplean en la fabricación de elastómeros sintéticos (compuestos que tienen características similares al caucho natural).

La IUPAC recomienda otro sistema de nomenclatura, llamado sustitutivo, cuya aplicación resulta útil para compuestos más complejos.

• Reglas de Nomenclatura

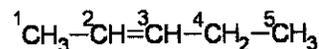
- a) Se identifica la cadena más larga que contenga el doble enlace y teniendo en cuenta el número de carbonos se nombra el compuesto con la terminación "eno".



2-etil-1-buteno

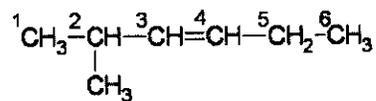
Se nombra como un buteno, porque la cadena que contiene el doble enlace tiene cuatro átomos de carbono.

- b) Se numeran los átomos de carbonos de modo que el doble enlace lleve el menor número posible, es decir comenzando por el extremo más próximo al doble enlace.



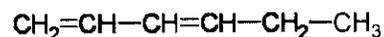
2-penteno

- c) Si el doble enlace es equidistante de los extremos, se comienza por el extremo más próximo a la primera ramificación.

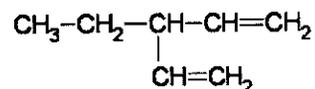


2-metil-3-hexeno

- d) A los fines de numerar los átomos de carbono de la cadena, el doble enlace prevalece sobre la ramificación.
 e) Si hay varias dobles ligaduras se indica la ubicación de cada una y se usan los sufijos "dieno", "trieno", etc.
 f) Si se debe elegir entre dos cadenas de igual longitud se toma como cadena principal la que tenga más dobles enlaces. Ejemplos:



1,3-hexadieno



3-etil-1,4-pentadieno

Los alquenos tienen menor contenido de hidrógeno que los alcanos con igual número de carbonos, por eso se dice que son **insaturados**. Con cada anillo o doble enlace en una molécula se eliminan dos hidrógenos de la correspondiente fórmula de un alcano. Así se dice que un alqueno con un doble enlace o un cicloalcano, tienen una insaturación. Conociendo la fórmula molecular de un compuesto se puede calcular el grado de insaturación del mismo, es decir, el número de enlaces múltiples o de ciclos, lo cual proporciona cierta información respecto de su estructura. Por ejemplo, un hidrocarburo cuya fórmula molecular es C_7H_{12} tiene cuatro hidrógenos menos que el correspondiente hidrocarburo totalmente saturado (que es el heptano C_7H_{16}), por lo tanto tiene dos insaturaciones. Es decir que puede tratarse de un dieno, de un cicloalqueno o de un alquino, como veremos al tratar esta clase de compuestos.

En los alquenos aparece otra forma de isomería, que depende de la ubicación del doble enlace. Los alquenos que sólo se diferencian por la posición del doble enlace se denominan isómeros de posición, por ejemplo el 1-buteno ($CH_2=CH-CH_2-CH_3$) y el 2-buteno ($CH_3-CH=CH-CH_3$). Se verá más adelante que los alquenos, por las características especiales del doble enlace, presentan además otro tipo de isomería llamada **isomería geométrica o isomería cis-trans**.

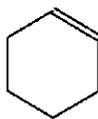
Isómeros de posición: son compuestos que pertenecen a una misma familia, presentan la misma cadena carbonada pero difieren en la posición del grupo funcional.

• Cicloalquenos

La fórmula general de los cicloalquenos que tienen un solo doble enlace es C_nH_{2n-2} . Se denominan anteponiendo el prefijo "ciclo" al nombre del hidrocarburo correspondiente.

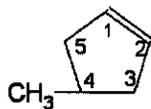


ciclopenteno

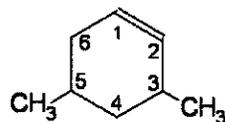


ciclohexeno

El doble enlace debe llevar el menor número posible y se comienza a numerar los átomos de carbono del ciclo a partir del doble enlace.



4-metilciclopenteno



3,5-dimetilciclohexeno

Si hay varios dobles enlaces, la cadena hidrocarbonada se numera de modo tal que estos lleven el menor número posible.

En los cicloalquenos con un único doble enlace el grado de insaturación es dos (una insaturación por el doble enlace y una por el anillo).

Alquinos

Son hidrocarburos insaturados cuya característica diferencial es la presencia de uno o más enlaces triples entre átomos de carbono ($\text{C}\equiv\text{C}$). Los que tienen un solo triple enlace responden a la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Se nombran siguiendo las reglas ya enunciadas para los alquenos y reemplazando la terminación por el sufijo "ino". Las fórmulas generales de los alquinos y cicloalquenos son iguales, por lo tanto son isómeros. En la Tabla 7.4 se indican las fórmulas, nombres y puntos de ebullición de algunos alquinos:

El acetileno se usa en soldaduras. Cuando se quema acetileno en presencia de oxígeno en un soplete oxiacetilénico la llama alcanza los 2900 °C.

Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Nombre	Punto de ebullición (°C)
C_2H_2	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	etino o acetileno	-84
C_3H_4	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	propino	-75
C_4H_6	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-butino	9
C_5H_8	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-pentino	40

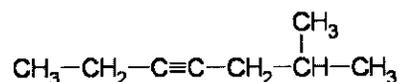
Tabla 7.4: Alquinos de cadena lineal

Nuevamente podemos apreciar que en la serie homóloga los puntos de ebullición aumentan con la longitud de la cadena. Estamos en condiciones de predecir que, por ejemplo, el 1-octino tendrá un punto de ebullición más alto que el 1-pentino pero menor que el 1-decino.

• Reglas de Nomenclatura

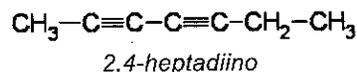
Los alquinos se nombran siguiendo las reglas de nomenclatura de los hidrocarburos ya estudiados, llevan la terminación "ino" en el nombre del hidrocarburo base y se indica la posición del triple enlace con su número en la cadena. La numeración se empieza por el extremo más cercano al triple enlace, de modo que éste lleva el número más bajo.

- a) La cadena principal es la más larga que contenga el triple enlace y, como se dijo, se numeran los carbonos de modo que el triple enlace lleve el menor número posible. A los fines de numerar la cadena, el enlace múltiple prevalece sobre la ramificación.

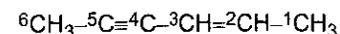


6-metil-3-heptino

- b) Si hay varias triples ligaduras se indica la ubicación de cada una y se usan los sufijos "diino", "triino", etc.



- c) Si se debe elegir entre dos cadenas de igual longitud se toma como cadena principal la que contenga más triples enlaces.
- d) Si en la molécula se encuentran dobles y triples enlaces, el carbono 1 será el más cercano a un enlace múltiple, doble o triple, es decir prevalece el de menor número de ubicación. A igual distancia prevalece el doble enlace sobre el triple.



Los alquinos son hidrocarburos insaturados, en ellos el grado de insaturación es dos, es decir el triple enlace equivale a dos insaturaciones.

Los alquinos de igual cadena hidrocarbonada también presentan isomería de posición, según la ubicación del triple enlace. Por ejemplo 1-pentino y 2-pentino, y 4-metil-1-pentino y 4-metil-2-pentino. Los alquinos que presentan un solo enlace triple son **isómeros de función** de los dienos de igual fórmula molecular (por ejemplo, butino y butadieno).

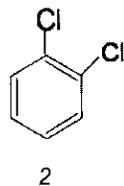
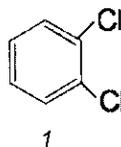
Hidrocarburos Aromáticos

La mayoría de los hidrocarburos aromáticos presenta estructuras cíclicas formadas por seis átomos de carbono. Su representante más sencillo es el benceno, cuya fórmula molecular C_6H_6 indica una gran insaturación.

Para explicar la estructura del benceno se propusieron inicialmente distintas fórmulas. De todas ellas la propuesta de Kekulé es la que se vió confirmada posteriormente por todas las experiencias. Según Kekulé los 6 átomos de C y los 6 de H estaban situados en un mismo plano formando los carbonos un hexágono regular. Posteriormente propuso que las uniones entre carbonos eran simples y dobles en forma alternada:



A esta estructura se le hicieron objeciones pues, si realmente era así, debía dar por cloración dos productos disustituídos distintos (1 y 2) según los carbonos contiguos sustituidos estuvieran unidos por enlace simple o doble:



Isómeros de función

Son compuestos de igual fórmula molecular que pertenecen a distintas familias y por lo tanto tienen distinto grupo funcional

¿Por qué se los llama aromáticos?
 Cuando el desarrollo de los métodos de análisis permitió determinar con exactitud la composición de las sustancias, se encontró que muchas de ellas tenían un contenido de hidrógeno menor que el que correspondía a las parafinas y a las olefinas. Como esos compuestos a menudo poseían olores agradables, los químicos comenzaron a llamar compuestos aromáticos a esas sustancias que siendo altamente no saturadas no se comportaban como tales.

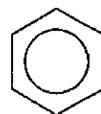
En 1861, Loschmidt estableció que a mayoría de tales compuestos eran derivados de uno llamado benceno, de fórmula C_6H_6

Sin embargo se demostró que se obtenía un solo diclorobenceno con los cloros en átomos contiguos. Kekulé propuso entonces que los dobles enlaces no estaban en posiciones fijas y que vibraban muy rápidamente entre las dos formas posibles:



y que, como esta vibración era muy rápida, no se podían aislar los isómeros y la molécula se comportaba como una unidad.

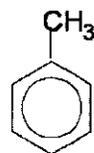
Hoy sabemos que la estructura del benceno es plana y simétrica, con ángulos de enlace de 120° , todos los enlaces C—C tienen la misma longitud, o sea no se distinguen enlaces simples y dobles. La estructura del benceno es un **híbrido de resonancia** entre las dos estructuras mencionadas y se representa mediante un hexágono con un círculo en su interior:



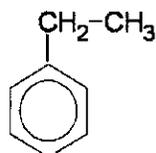
Los compuestos aromáticos son muy estables y no se comportan como alquenos con dobles enlaces múltiples.

• Reglas de Nomenclatura

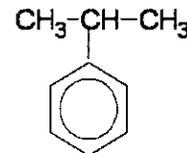
Los derivados del benceno se nombran igual que los demás hidrocarburos, usando la palabra "benceno" como base del nombre.



metilbenceno
(tolueno)



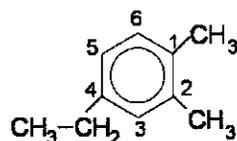
etilbenceno



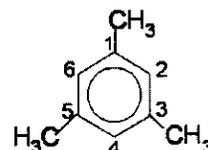
isopropilbenceno
(cumeno)

Cuando el anillo bencénico está sustituido, es decir cuando uno o varios de sus átomos de hidrógeno ha sido reemplazado por otro átomo o grupo funcional, se siguen las siguientes reglas:

- a) Se numeran los átomos de carbono del anillo en el sentido que permita asignar los números más bajos posibles a los sustituyentes, los cuales se nombran por orden alfabético:



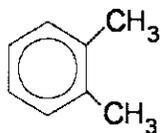
4-etil-1,2-dimetilbenceno



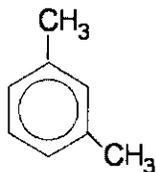
1,3,5- trimetilbenceno

Cuando Kekulé en 1865 enunció su teoría de la estructura del benceno con las clásicas fórmulas que hoy se usan, propuso llamar aromáticos a todas las sustancias que de él derivan. Más tarde se extendió el concepto de aromaticidad y hoy hablamos de compuestos aromáticos que no derivan del benceno.

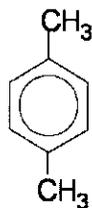
b) Si hay sólo dos sustituyentes se puede anteponer los símbolos o- (orto), m- (meta) o p- (para), para indicar las tres posiciones relativas posibles: 1,2; 1,3 ó 1,4, respectivamente.



1,2-dimetilbenceno
(o-xileno)

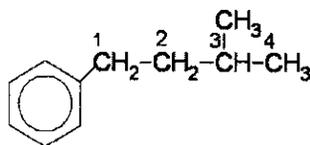


1,3-dimetilbenceno
(m-xileno)



1,4-dimetilbenceno
(p-xileno)

c) Si la cadena lateral es larga y compleja suele tomarse como cadena principal y base del nombre, considerando el radical fenilo como sustituyente.



1-fenil-3-metilbutano



Radical fenilo

La palabra fenilo proviene del griego "pheno", que significa "llevo la luz".

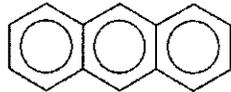
Se le dio este nombre porque a principios del siglo XIX, el benceno fue aislado del gas que se utilizaba en Londres para la iluminación de las calles.

En la nomenclatura de compuestos aromáticos se emplean con mucha frecuencia los nombres comunes aceptados por IUPAC.

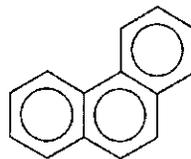
Hay hidrocarburos aromáticos con dos o más anillos condensados:



naftaleno



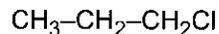
antraceno



fenantreno

Compuestos halogenados

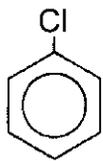
Son derivados de los hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por halógenos. Para nombrarlos se siguen las reglas anteriores y se trata al halógeno como un sustituyente más, siguiendo el orden alfabético. También pueden nombrarse como halogenuros de alquilo, en cuyo caso se escribe el nombre del halogenuro de que se trate seguido del nombre del grupo alquilo correspondiente.



1-cloropropano o cloruro de propilo



2-cloropropano o cloruro de isopropilo



Clorobenceno

Si hay más de un halógeno y/o están presentes otros grupos funcionales se los nombra como sustituyentes.



4-bromo-3-cloro-1-penteno

El clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) es un derivado halogenado del benceno.

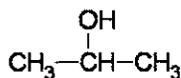
3. COMPUESTOS OXIGENADOS

Comprenden el conjunto de sustancias formadas por carbono, hidrógeno y oxígeno. Entre ellas estudiaremos los alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres.

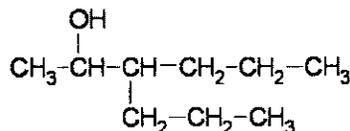
Alcoholes

Los compuestos que presentan el grupo funcional hidroxilo ($-\text{OH}$) se llaman alcoholes. La presencia del grupo funcional hidroxilo confiere a estos compuestos propiedades físicas y químicas características. Para nombrarlos se procede según las reglas siguientes:

- Se determina la cadena principal, que es la cadena más larga que contenga al grupo hidroxilo y se cambia la terminación del alcano correspondiente por "ol".
- Se siguen las reglas generales mencionadas anteriormente pero el grupo hidroxilo debe llevar el menor número posible, es decir que, a los efectos de numerar la cadena, prevalece sobre la ramificación y los enlaces múltiples.
- La posición del átomo de carbono a la que se une el grupo hidroxilo se indica con un número delante del nombre y separado del mismo por un guión.



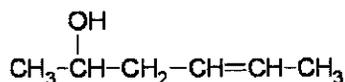
2-propanol



3-propil-2-hexanol

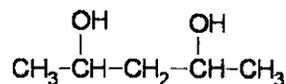
Notar que en el 3-propil-2-hexanol la cadena más larga es de 7 átomos de carbono, pero no contiene al grupo funcional.

- Los alcoholes también pueden nombrarse indicando la posición del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) en la cadena hidrocarbonada como si fuera un sustituyente, en cuyo caso se lo nombra como "hidroxi" y se ordena alfabéticamente. Esta nomenclatura se prefiere cuando la molécula presenta varios grupos funcionales.



2-hidroxi-4-hexeno

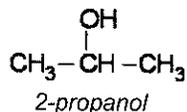
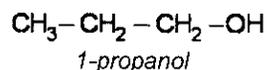
e) Si hay más de un grupo hidroxilo se indica el número de los carbonos a los que están unidos separados por "comas" y se usa el prefijo "di", "tri", etc.



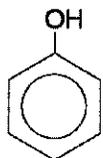
2,4-pentanodiol

Los alcoholes se clasifican en **primarios, secundarios o terciarios**, según el grupo hidroxilo esté unido a un carbono primario, secundario o terciario.

Los alcoholes que sólo se diferencian por la posición del grupo hidroxilo en la cadena hidrocarbonada son isómeros de posición. Así por ejemplo el 1-propanol y el 2-propanol, que difieren en la posición que ocupa el grupo hidroxilo en la cadena, tienen diferentes propiedades físicas y químicas, y son isómeros de posición:



El alcohol obtenido por sustitución de un hidrógeno del benceno por un grupo hidroxilo es el hidroxibenceno, C₆H₅OH, cuyo nombre común es fenol.

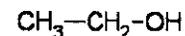
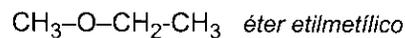
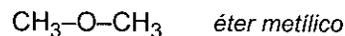


*hidroxibenceno
(fenol)*

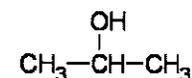
Éteres

Los éteres son compuestos oxigenados con un átomo de oxígeno unido a dos grupos alquilo. Es decir, responden a la fórmula general R-O-R', donde R es un radical alquilo que puede ser igual o distinto a R'. Se pueden nombrar de dos formas:

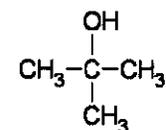
- Anteponiendo la palabra "éter" seguida de los nombres de los grupos alquilo unidos al oxígeno, ordenados alfabéticamente y agregando al segundo la terminación "ico":



etanol



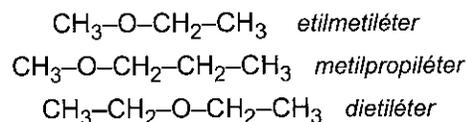
2-propanol



metil-2-propanol

*Alcoholes primario,
secundario y terciario*

- Indicando los dos grupos alquilo ordenados alfabéticamente delante de la palabra éter:



De esta manera se nombran los éteres sencillos. Si la molécula es compleja y hay más de un grupo éter o presenta otros grupos funcionales se emplean otras reglas de la IUPAC que escapan al objetivo de este texto.

Los alcoholes y éteres de igual fórmula molecular son isómeros de función, por ejemplo etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) y dimetiléter ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$), ambos de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

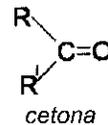
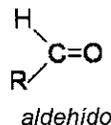
Aldehídos y Cetonas

Los aldehídos y las cetonas son compuestos oxigenados que se caracterizan por presentar el grupo funcional carbonilo.

En los aldehídos el grupo carbonilo se encuentra en un extremo de la cadena hidrocarbonada unido a un átomo de hidrógeno y en las cetonas se encuentra en el interior de la misma. El grupo carbonilo de los aldehídos recibe el nombre de grupo carbonilo aldehídico mientras que el de las cetonas se denomina grupo carbonilo cetónico. Los aldehídos y las cetonas responden a las siguientes fórmulas generales:



grupo carbonilo aldehídico y grupo carbonilo cetónico

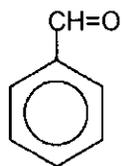


El radical hidrocarbonado R puede ser igual o distinto a R'.

Se nombran reemplazando la terminación "o" del hidrocarburo, por "al" en el caso de aldehídos y por "ona" si se trata de cetonas. La cadena más larga, cadena principal, debe contener al grupo carbonilo y el carbono debe llevar el menor número posible. A los efectos de definir el nombre de un compuesto, el aldehído prevalece sobre la cetona y ambos prevalecen sobre todos los grupos mencionados anteriormente.

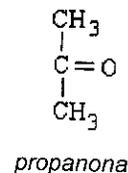
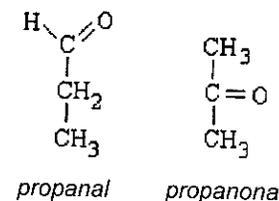
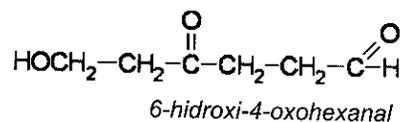
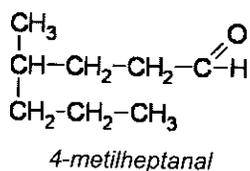
En los aldehídos el grupo carbonilo se encuentra siempre en un extremo de la cadena y dado que dicho grupo prevalece sobre los mencionados anteriormente, el carbono carbonílico siempre es el carbono número 1.

Los aldehídos y cetonas también pueden nombrarse indicando la posición del grupo carbonilo en la cadena hidrocarbonada como si fuera un sustituyente, en cuyo caso se lo nombra como "oxo" y se ordena alfabéticamente. Esta nomenclatura se prefiere cuando la molécula es compleja y presenta varios grupos funcionales



benzaldehído

Es el más simple de los aldehídos aromáticos. Se aísla de las almendras amargas y se emplea en preparación de aceites esenciales

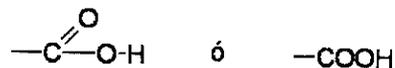


Algunos aldehídos y cetonas suelen llamarse por sus nombres "comunes":

Fórmula	Nombre	Nombre común
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	metanal	formaldehído
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$	etanal	acetaldehído
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	propanona	acetona
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{O}$	2,3-dihidroxiopropanal	gliceraldehído

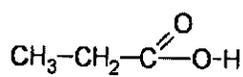
Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos son compuestos oxigenados que presentan el grupo funcional carboxilo:

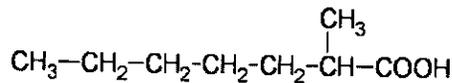


Los ácidos carboxílicos responden a la fórmula general RCOOH , donde el grupo carboxilo se encuentra siempre en un extremo de la cadena.

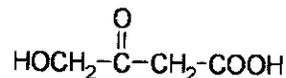
Para nombrarlos se identifica la cadena más larga que contenga al grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), se agrega la terminación "ico" al nombre del alcano correspondiente y se antepone la palabra "ácido".



ácido propanoico



ácido 2-metilheptanoico



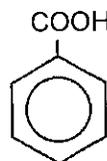
ácido 4-hidroxi-3-oxobutanoico

En los compuestos con varios grupos funcionales el grupo carboxilo gobierna la nomenclatura y prevalece sobre los demás grupos. El carbono carboxílico lleva el número 1 y el resto de los sustituyentes se ordenan alfabéticamente.

En los ácidos carboxílicos la nomenclatura IUPAC suele ser reemplazada por nombres comunes muy arraigados, que se relacionan con la fuente de la que fueron aislados por primera vez. A continuación se presentan algunos de ellos:

Fórmula	Nombre IUPAC	Nombre común	Fuente de origen
HCOOH	ácido metanoico	ácido fórmico	hormigas
CH ₃ -COOH	ácido etanoico	ácido acético	vinagre
CH ₃ -CH ₂ -COOH	ácido propanoico	ácido propiónico	grasas
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	ácido butanoico	ácido butírico	manteca
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	ácido dodecanoico	ácido láurico	laurel
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	ácido hexadecanoico	ácido palmítico	aceite de palma

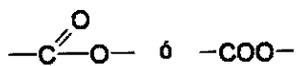
El más común de los ácidos carboxílicos aromáticos es el ácido benzoico, se usa como conservante de alimentos.



ácido benzoico

Las sales de los ácidos carboxílicos son compuestos iónicos que se formulan sustituyendo el H del grupo -OH por un metal. Se nombran eliminando la palabra "ácido", reemplazando la terminación "ico" por "ato" e indicando a continuación el nombre del metal.

Ejemplo: CH₃-CH₂-CH₂-COONa se nombra butanoato de sodio. Aquí se forma una unión iónica entre el anión butanoato (CH₃-CH₂-CH₂-COO⁻) y el catión sodio (Na⁺).

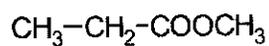


Grupo funcional éster

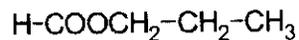
Ésteres

Son compuestos cuya estructura puede considerarse derivada de la pérdida de agua entre un ácido carboxílico y un alcohol. Tienen el grupo funcional éster. Su fórmula general es RCOOR', con los radicales R y R' iguales o distintos.

Los ésteres se nombran identificando primero el ácido carboxílico y denominando luego el grupo alquilo unido al oxígeno. Se elimina la palabra "ácido" y se sustituye la terminación "ico" por "ato", indicando a continuación el grupo alquilo correspondiente.



propanoato de metilo



metanoato de propilo



etanoato de etilo

Los ácidos carboxílicos y los ésteres cuyas moléculas tienen igual número de átomos de carbono difieren en el grupo funcional y pueden considerarse isómeros de función.

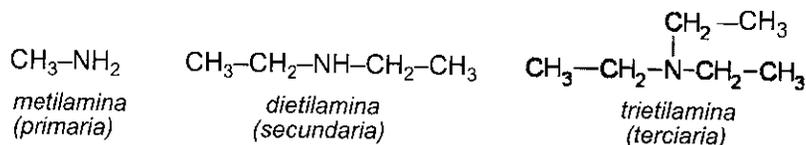
4. COMPUESTOS NITROGENADOS

Comprenden el conjunto de sustancias formadas por carbono, hidrógeno, nitrógeno y también pueden contener oxígeno. Entre ellos veremos aminas, amidas y nitrilos.

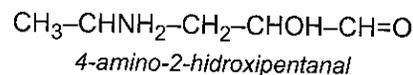
Aminas

Las aminas son compuestos nitrogenados que pueden considerarse formalmente derivados del amoníaco (NH_3) por sustitución de uno, dos o los tres átomos de hidrógenos por grupos alquilo. Según presenten uno, dos o tres grupos alquilo se clasifican respectivamente en aminas **primarias**, **secundarias** y **terciarias**, cuyas fórmulas generales se muestran a la derecha.

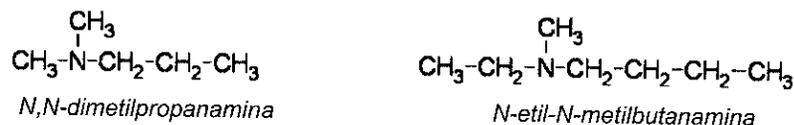
En general se las nombra indicando el nombre del grupo alquilo seguido de la palabra "amina". Si la amina secundaria tiene 2 grupos alquilo iguales, se agrega el prefijo "di" delante del nombre del grupo alquilo; análogamente si se trata de una amina terciaria se agrega el prefijo "tri".



Las aminas **primarias** también pueden nombrarse indicando la posición del grupo amino ($-\text{NH}_2$) en la cadena hidrocarbonada como un sustituyente, en cuyo caso se ordena alfabéticamente. Esta nomenclatura se prefiere cuando la molécula es compleja y hay varios grupos funcionales.

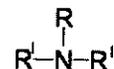
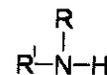
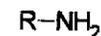


Cuando las aminas **secundarias** o **terciarias** tienen como sustituyentes diferentes grupos alquilo, se elige el sustituyente de cadena más larga, que dará lugar al nombre base. Los otros se consideran sustituyentes del nitrógeno y se indican en orden alfabético precedidos de la letra N separados por un guión.

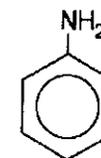


El orden de prioridad de las aminas y de los alcoholes es muy similar, aunque IUPAC recomienda colocar como prioridad, la función alcohol. Si un compuesto tiene como sustituyente un grupo amino ($-\text{NH}_2$) y un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$), puede aparecer nombrado como aminoalcohol o como hidroxiamina.

La amina obtenida por sustitución de un hidrógeno del benceno por un grupo $-\text{NH}_2$ es el aminobenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, (cuyo nombre común es anilina).



aminas primarias, secundarias
y terciarias



anilina

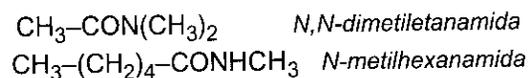
Amidas

Las amidas son derivados de los ácidos carboxílicos. Su estructura puede considerarse derivada de la pérdida de agua entre un ácido carboxílico y una amina o amoníaco. Responden a la fórmula general $RCONH_2$.

Se nombran eliminando la palabra "ácido" y reemplazando la terminación "oico" del ácido carboxílico del cual derivan, por "amida".



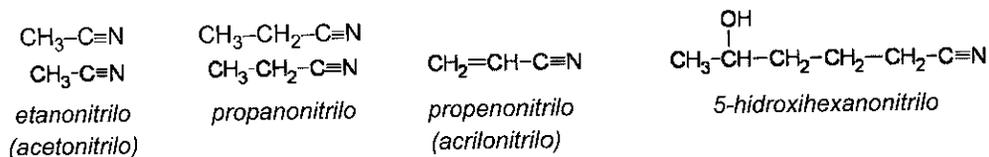
Si el nitrógeno está sustituido, se nombran primero los grupos sustituyentes en el nitrógeno y luego el nombre base.



Nitrilos

Estos compuestos se caracterizan por presentar el grupo funcional nitrilo: $-C\equiv N$, es decir responden a la fórmula general $R-C\equiv N$.

Se denominan agregando el sufijo "nitrilo" al nombre del alcano correspondiente y designando como carbono 1 al carbono del nitrilo.



ORDEN DE PRIORIDAD

↑
 ácidos carboxílicos
 ésteres
 amidas
 nitrilos
 aldehídos
 cetonas
 alcoholes - aminas
 alquenos
 alquinos
 alcanos

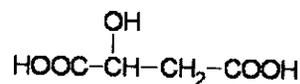
Compuestos polifuncionales

Hasta aquí se han presentado algunos de los compuestos orgánicos más sencillos, sin embargo muchas moléculas orgánicas son polifuncionales, es decir, presentan más de un grupo funcional.

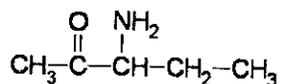
La nomenclatura de este tipo de compuestos ha sido en parte descripta al estudiar cada uno de los casos más simples por separado. La metodología general a seguir para nombrar compuestos polifuncionales es:

- a) Identificar el grupo funcional principal que dará el nombre base al compuesto.
- b) Identificar la cadena hidrocarbonada más larga que contenga al grupo funcional principal (cadena principal).
- c) Identificar los sustituyentes que presenta la cadena principal.
- d) Asignar los números que indican la ubicación de los sustituyentes en dicha cadena principal (tener en cuenta que el carbono 1 será el del extremo más cercano al grupo funcional de mayor prioridad).

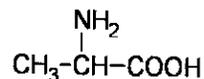
El orden de prioridad decreciente de los más importantes grupos funcionales orgánicos es: ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, nitrilos, aldehídos, cetonas, alcoholes y aminas, alquenos, alquinos, alcanos.



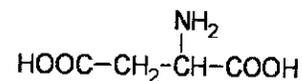
ácido hidroxibutanodioico



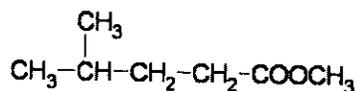
3-amino-2-pentanona



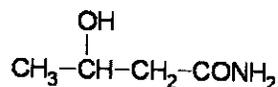
ácido 2-aminopropanoico
(alanina)



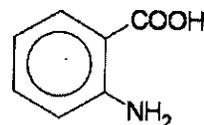
ácido aminobutanodioico
(ácido aspártico)



4-metilpentanoato de metilo



3-hidroxibutanamida



ácido 2-aminobenzoico
(ácido antranílico)

5. ISOMERÍA

A principios del el siglo XIX los químicos descubrieron que existían sustancias que teniendo la misma fórmula molecular presentaban propiedades distintas e introdujeron la palabra isomería para designar este fenómeno. La palabra proviene del griego: *isos*, igual y *meros*, partes. En química se llaman isómeros las sustancias que siendo diferentes tienen la misma fórmula molecular. Existen diferentes tipos de isomería.

En la **isomería estructural**, los isómeros difieren en el orden en que se conectan los átomos, y para distinguirlos es suficiente representar sus moléculas en un plano. Por esta razón también se la conoce como **isomería plana**.

En la **estereoisomería** la secuencia en que están unidos los átomos es la misma pero esos átomos están dispuestos de diferente manera en el espacio, por lo tanto para distinguir los estereoisómeros, es necesaria la representación de las moléculas en el espacio.

Isomería estructural

Los isómeros estructurales son compuestos cuyos átomos están unidos o conectados en forma distinta. La isomería estructural fue introducida en la sección anterior con la presentación de las distintas familias de compuestos orgánicos. con fines didácticos, suele dividirse en:

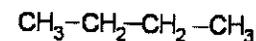
- **Isómeros de cadena**

Los isómeros de cadena son compuestos de igual fórmula molecular, que pertenecen a una misma familia, pero difieren en la estructura de su cadena.

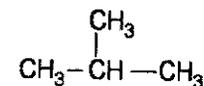
El butano y el metilpropano que tienen igual fórmula molecular (C_4H_{10}) son isómeros de cadena. Análogamente los tres alcanos de fórmula molecular C_5H_{12} , son también isómeros de cadena.

Isómeros: son compuestos que tienen la misma fórmula molecular, pero difieren en sus propiedades físicas y químicas.

Isómeros de cadena

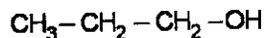


butano

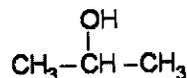


metilpropano

Isómeros de posición

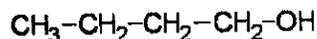


1-propanol

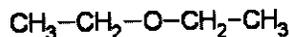


2-propanol

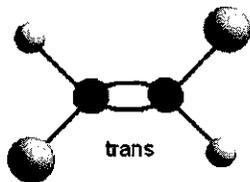
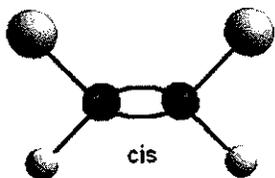
Isómeros de función



1-butanol



dietiléter



Modelos moleculares de isómeros cis y trans

• Isómeros de posición

Los isómeros de posición son compuestos que pertenecen a una misma familia, tienen la misma cadena carbonada, pero difieren en la posición del grupo funcional, por lo cual la conectividad de los átomos es distinta.

El 1-propanol y el 2-propanol son isómeros de posición. Ambos alcoholes tienen la misma cadena carbonada pero difieren en la posición del grupo funcional -OH. El primero es un alcohol primario cuyo punto de ebullición es 97°C, y el segundo es un alcohol secundario de punto de ebullición 82°C.

El 1-buteno y el 2-buteno, son isómeros de posición del doble enlace.

• Isómeros de función

Los isómeros de función son compuestos con igual fórmula molecular que pertenecen a distintas familias (tienen distinto grupo funcional), por lo cual la conectividad de sus átomos es distinta.

El 1-butanol y el éter etílico son isómeros de función, tienen la misma fórmula molecular pero distinto grupo funcional, difieren en sus fórmulas estructurales y en sus propiedades: por ejemplo, el punto de ebullición del 1-butanol es 118°C, y el del dietiléter es 35,6 °C.

Estereoisomería

Los estereoisómeros son compuestos cuyos átomos están conectados de igual manera, pero tienen distinta forma. La estereoquímica es la parte de la química que estudia la disposición espacial de las moléculas y el comportamiento químico que depende de esa orientación. Los estereoisómeros pueden ser de conformación o de configuración:

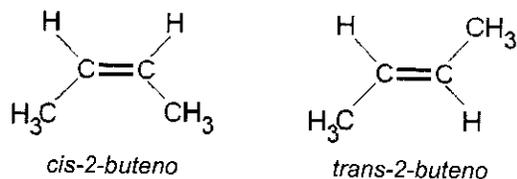
Conformación: se refiere a cualquiera de las disposiciones espaciales que resultan del libre giro alrededor de un enlace simple C-C.

Configuración: es la disposición de los átomos o grupos de átomos de una molécula en el espacio. La configuración sólo se puede modificar por ruptura de algunos enlaces y formación de otros. En este texto se tratarán exclusivamente los estereoisómeros configuracionales.

Isomería cis-trans

Cuando una molécula presenta un doble enlace, la rotación de los átomos o grupos de átomos unidos al mismo está impedida, esto significa que no ocurre espontáneamente. Por ejemplo, existen dos compuestos distintos que tienen la misma fórmula semidesarrollada del 2-buteno ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$). Uno de ellos tiene un punto de ebullición de 3,80 °C mientras que el del otro es de 0,96 °C. Las moléculas de estos dos compuestos difieren en la distribución espacial de la cadena respecto al doble enlace y ambos constituyen un par de **isómeros geométricos**.

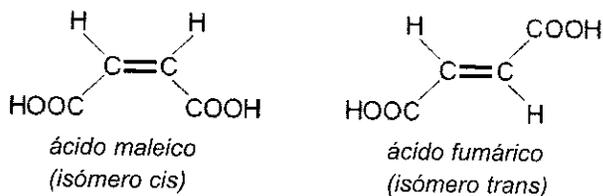
Todos los átomos de carbono del 2-buteno se hallan en un mismo plano. En dicho plano los dos grupos metilo pueden ubicarse del mismo lado (**isómero cis**) o en lados opuestos (**isómero trans**) del doble enlace.



La disposición espacial entre los átomos o grupos de átomos es diferente; no pueden interconvertirse espontáneamente uno en otro porque no existe libre giro alrededor de un enlace doble. Las propiedades físicas y químicas de ambos isómeros son distintas.

El 1-buteno, en cambio, no presenta isomería geométrica pues tiene dos átomos de hidrógeno unidos a un mismo átomo de carbono, lo cual impide la existencia de dos compuestos distintos.

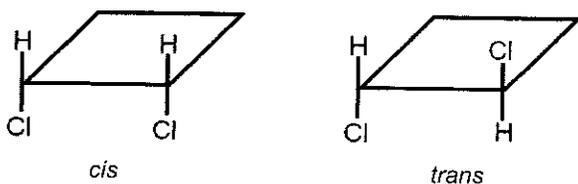
Otro ejemplo de este tipo de isómeros son los ácidos maleico y fumárico que son, respectivamente, los isómeros cis y trans del ácido butenodioico.



Para que exista isomería geométrica es necesario que cada átomo de carbono del doble enlace esté unido a dos átomos o dos grupos diferentes.

El alqueno debe responder a la fórmula: $C(ab) = C(ab)$, donde (a) y (b) representan un átomo o un grupo de átomos. Si uno de los átomos de carbono del doble enlace del alqueno está unido a dos átomos o grupos de átomos iguales como en el 1-buteno, no existe isomería geométrica.

El doble enlace no es el único impedimento al libre giro. En los cicloalcanos, el mismo ciclo impide la libre rotación sobre las uniones simples que lo constituyen, lo cual hace que sea posible la isomería geométrica. Así, en los compuestos cíclicos disustituídos los términos *cis* y *trans* se aplican según que los sustituyentes iguales, distintos de hidrógeno, estén en el mismo semiespacio o en semiespacios opuestos al plano del anillo.



En los alquenos con cuatro sustituyentes distintos en el doble enlace, como los que se muestran en el siguiente ejemplo, los términos *cis* y *trans* resultan ambiguos.



Para estos compuestos, que responden a la fórmula general $C(ab) = C(cd)$, se emplea otro sistema de nomenclatura, denominado *E-Z*, que no trataremos en este texto.

Elementos de Simetría

Diremos que un objeto es simétrico si es superponible punto por punto con su imagen especular. Para determinar si un objeto es o no simétrico, se lo compara con su imagen especular: si resulta superponible con el objeto original, éste es simétrico y en caso contrario es asimétrico. Por ejemplo, si colocamos el zapato izquierdo frente al espejo, su imagen es el zapato derecho, y ambos no son superponibles (esto puede comprobarse fácilmente si alguien intentara colocarse el zapato derecho en el pie izquierdo). El zapato es un objeto asimétrico o quiral.

Si un objeto y su imagen especular no son superponibles, conforman dos cuerpos diferentes y son objetos asimétricos o quirales. De manera similar, si una molécula no es superponible con su imagen especular, **la molécula es asimétrica o quiral.**

Una forma práctica para establecer la simetría de un objeto o una molécula es examinar si posee algún elemento de simetría, **como plano, centro o eje de simetría.** Analizaremos sólo el plano de simetría por ser el elemento que se presenta con mayor frecuencia en moléculas sencillas. Un plano de simetría es el que divide a un objeto en dos mitades tales que son imágenes especulares entre sí. Si el objeto posee un plano de simetría es simétrico, y éste y su imagen especular son idénticos.

Isomería óptica

Los primeros estudios sobre el tema fueron realizados por el físico francés Jean Baptiste Biot (1774-1862), el cual en sus investigaciones observó que cuando la luz polarizada atravesaba soluciones de ciertas sustancias orgánicas como azúcar o alcanfor el plano de polarización experimentaba una rotación. En 1849 Louis Pasteur, trabajando con sales cristalinas del ácido tartárico, observó que obtenía dos tipos de cristales que eran imágenes especulares no superponibles. Trabajando cuidadosamente con pequeñas pinzas, Pasteur logró separar los dos tipos de cristales y comprobó que aunque la solución de sal original era ópticamente inactiva, las soluciones de los cristales separados eran ópticamente activas y sus rotaciones específicas eran de igual magnitud pero de distinto signo (ver pág. 261, luz polarizada). Explicó sus resultados afirmando que en las moléculas “existe un arreglo asimétrico que tiene una imagen no superponible”. En 1874, con las publicaciones de Van't Hoff y Lebel, se comenzó a relacionar este fenómeno con la asimetría de las moléculas.

Moléculas asimétricas – Quiralidad – Enantiómeros

Se dice que una **molécula es asimétrica** cuando carece de todo elemento de simetría, ya sea centro, eje o plano de simetría. Una regla general siempre válida, es que una molécula es asimétrica si no puede superponerse con su imagen en el espejo. La comparación más clásica es el caso de las manos de una misma persona, una mano no puede superponerse con la otra que es su imagen especular. Las dos manos son objetos diferentes. A esta propiedad de un cuerpo de no poder superponerse con su imagen se la llama **quiralidad** (de quiros, manos).

Una molécula asimétrica o quiral y su imagen especular forman lo que se llama un par de **enantiómeros.**

La asimetría molecular tiene gran importancia en las propiedades físicas, químicas y biológicas de las sustancias, de allí la importancia en la química. Las causas de la asimetría pueden ser varias, una de las más frecuentes es la existencia de **carbono asimétrico o quiral.**

El carbono tetraédrico y la asimetría molecular – Comportamiento de los enantiómeros

Como ya hemos dicho, una de las características del carbono es que, cuando los enlaces son simples los pares de electrones tienen disposición tetraédrica. De esta disposición tetraédrica de las uniones del carbono con otros elementos o grupos surge una consecuencia muy importante: si esos cuatro sustituyentes son distintos, el conjunto, es decir la molécula como un todo, carece de simetría. Este carbono con cuatro sustituyentes distintos se llama carbono asimétrico y la molécula en su conjunto es quiral.

Si bien la presencia de un carbono asimétrico es una de las causas más comunes de asimetría molecular, veremos más adelante que existen otros factores que determinan la quiralidad de una molécula.

Las propiedades físicas y químicas del par de enantiómeros son iguales siempre que se determinen en medios simétricos. Esto ocurre cuando reaccionan con sustancias cuyas moléculas son todas simétricas. Son reactivos simétricos el agua, el alcohol, el ácido acético, etc.

Si, en cambio, el examen de las propiedades de ambos enantiómeros se hace en medios asimétricos, por ejemplo haciéndolos reaccionar con reactivos cuyas moléculas son quirales, esas propiedades resultan diferentes. Este comportamiento es muy importante en los procesos biológicos ya que las enzimas, que son catalizadores biológicos, tienen moléculas asimétricas y son capaces de actuar sobre uno de los dos enantiómeros de una molécula asimétrica.

Las soluciones de sustancias puras cuyas moléculas son quirales tienen la propiedad de desviar el plano de la luz polarizada. Se dice que dichas sustancias tienen **actividad óptica** o son **ópticamente activas**.

Cuando se tiene un par de enantiómeros uno desvía el plano de polarización hacia la derecha y el otro hacia la izquierda, es decir uno es dextrógiro y el otro levógiro.

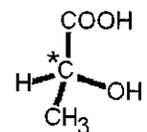
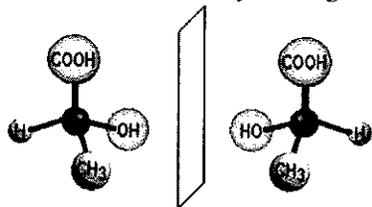
Una **mezcla racémica** es la formada por cantidades equimoleculares de los dos enantiómeros. Es ópticamente inactiva y su poder rotatorio es nulo.

En resumen:

- La quiralidad de una molécula es condición necesaria y suficiente para la existencia de enantiómeros.
- Para que una molécula sea quiral no debe tener elementos de simetría.
- Los compuestos cuyas moléculas son quirales son ópticamente activos y sus soluciones desvían el plano de la luz polarizada.

Moléculas con un único carbono quiral

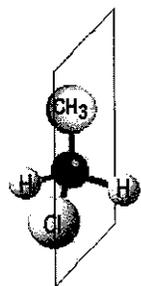
Como ya dijimos, las moléculas que presentan actividad óptica tienen por lo menos un átomo de carbono unido a cuatro átomos o grupos distintos. Este átomo de carbono se denomina **carbono quiral** o **asimétrico** y suele indicarse mediante un asterisco (*). El ejemplo clásico de una molécula que tiene un carbono quiral es el del ácido láctico, cuyo átomo de carbono está unido a un átomo de hidrógeno, a un grupo hidroxilo, a un metilo y a un carboxilo. En la figura siguiente se muestra una molécula de ácido láctico y su imagen especular:



Ácido láctico

Ambas moléculas no son superponibles aunque se realicen todos los movimientos posibles en el espacio. En consecuencia, constituyen un par de enantiómeros.

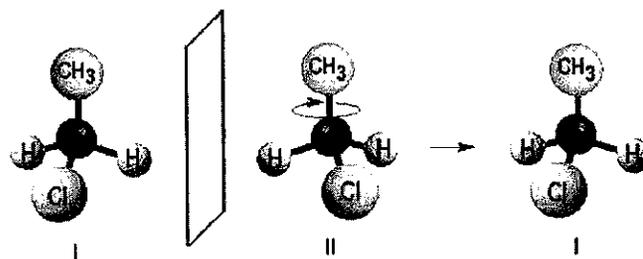
Al final de esta sección se describe el comportamiento de las moléculas quirales frente a la luz polarizada y se presenta un esquema de un polarímetro. (pág 261)



Plano de simetría del cloroetano

Si en cambio entre los grupos que están unidos al carbono central hay por lo menos dos iguales, la molécula tiene un plano de simetría y por lo tanto es superponible con su imagen especular. Ambas moléculas son iguales, no tienen un átomo de carbono quiral y se denominan **quirales**.

El cloroetano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) es una molécula aquiral, no tiene carbono quiral pues hay sustituyentes iguales en los dos carbonos (los átomos de hidrógeno) y un plano de simetría la divide en dos partes iguales. Es una molécula simétrica y por lo tanto sólo existe una única estructura molecular del cloroetano. En la figura siguiente mostramos la molécula de cloroetano y su imagen especular. Ambas moléculas (I y II) son iguales, ya que si giramos en sentido horario la imagen II en torno al eje vertical, obtenemos una molécula igual a la I.

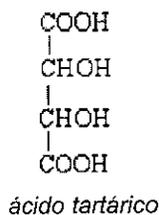


Molécula e imagen especular superponibles.

Moléculas con más de un carbono quiral

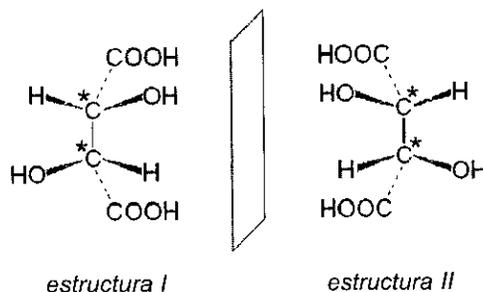
Las moléculas como el ácido láctico que presentan un solo centro quiral tienen dos estereoisómeros: el par de enantiómeros. ¿Qué ocurre cuando hay más de un centro quiral? La regla de Vant'Hoff dice que el número total de estereoisómeros posibles es 2^n donde "n" representa el número de átomos de carbono quirales. Esta regla nos indica el número máximo de estereoisómeros posibles, lo cual significa que pueden ser menos.

Muchas moléculas orgánicas son quirales y generalmente en la naturaleza se encuentra un solo estereoisómero.



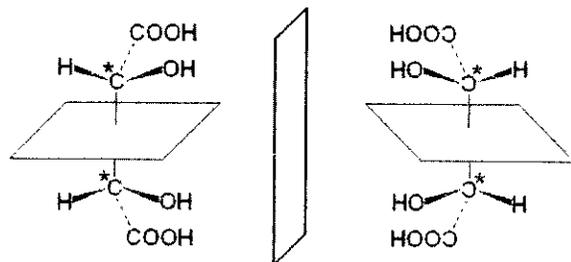
a) Carbonos quirales iguales

Se puede observar en la fórmula del ácido tartárico que los cuatro sustituyentes de los dos carbonos quirales son iguales. En la figura siguiente se muestra la molécula del ácido tartárico y su imagen especular.



Las estructuras I y II corresponden al par de enantiómeros, son imágenes especulares no superponibles.

Existe un tercer estereoisómero del ácido tartárico, cuya molécula posee un plano de simetría que pasa por el centro del enlace de los dos carbonos y la divide en dos partes iguales (estructura III):



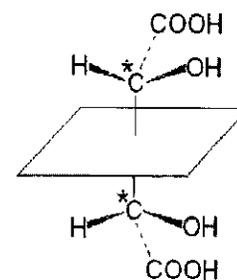
estructura III

La imagen especular de esta molécula es superponible con ella, por lo tanto no es un enantiómero sino que es la misma molécula colocada de diferente manera. Este compuesto, cuya molécula posee simetría interna, es ópticamente inactivo y se denomina **compuesto meso**.

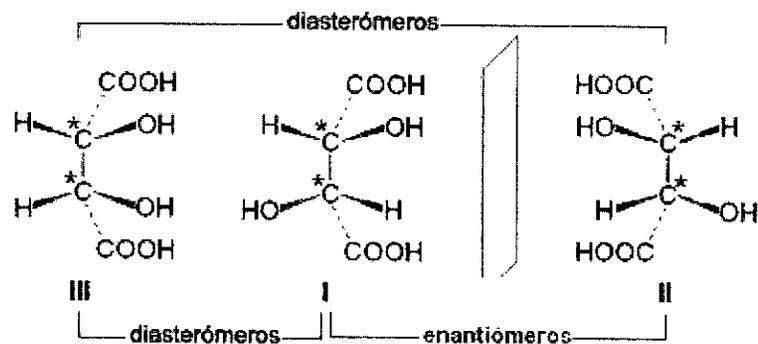
El par de compuestos representados por I y III no son imágenes especulares entre sí y se llaman **diasterómeros**, lo mismo ocurre con el par II y III. Los diasterómeros son estereoisómeros que no son imágenes especulares. Tienen propiedades físicas y químicas distintas.

En conclusión, un compuesto cuyas moléculas tienen dos carbonos quirales iguales (observemos que los cuatro sustituyentes de los dos carbonos quirales son iguales) presenta sólo tres estereoisómeros, dos son enantiómeros ópticamente activos y el tercero es un compuesto meso inactivo, que es diasterómero de los otros dos.

Pasteur comprobó que al hacer crecer el hongo Penicillium glaucum en una solución de sales minerales y ácido tartárico racémico (pág. 280), la solución inicialmente inactiva se transformaba en levógiro. Los hongos consumían el ácido tartárico dextrógiro. Este ejemplo muestra la importancia de los compuestos ópticamente activos en los procesos biológicos.



ácido meso tartárico

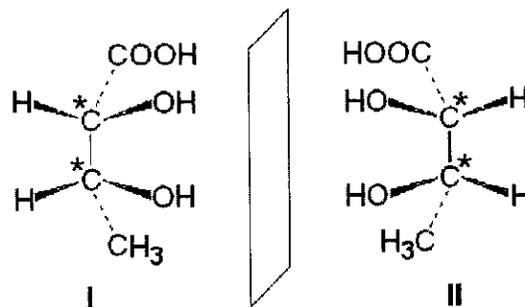


Diasterómeros cis-trans

Si observamos los isómeros cis-trans (pág. 252) vemos que no son imágenes especulares y tienen propiedades físicas y químicas distintas, por lo tanto son también diasterómeros. Se los llama **diasterómeros cis-trans**.

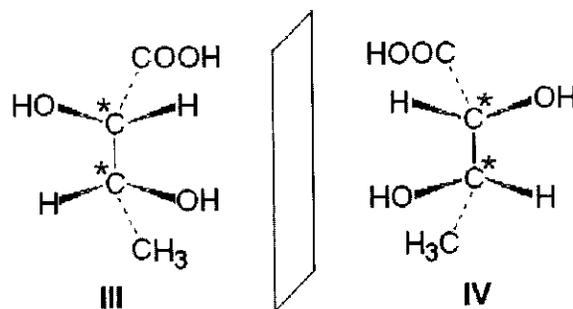
b) Carbonos quirales distintos

¿Qué ocurre cuando los dos carbonos quirales no son iguales? Lo analizaremos con el ácido 2,3-dihidroxibutanoico.



Las estructuras I y II corresponden a un par de enantiómeros, son imágenes especulares no superponibles.

Si ahora cambiamos la configuración del átomo de carbono 2 intercambiando los grupos H y OH unidos a él, obtenemos las estructuras III y IV que también son imágenes especulares no superponibles y constituyen otro par de enantiómeros:

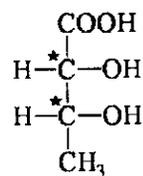


El ácido 2,3-dihidroxibutanoico presenta cuatro estereoisómeros ópticos, los dos pares de enantiómeros.

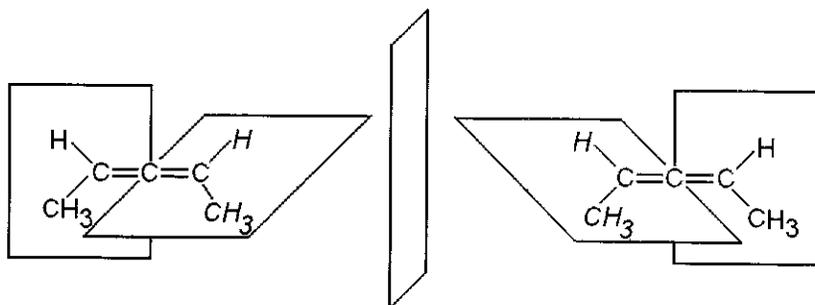
El par de compuestos representados por I y III no son imágenes especulares entre sí, son diastereómeros, lo mismo ocurre con el par II y IV.

Moléculas quirales sin carbonos quirales

La presencia de carbonos quirales en una molécula no es condición necesaria para la existencia de moléculas quirales. Otra causa de la existencia de moléculas quirales y por lo tanto ópticamente activas, es la presencia de un elemento estructural rígido que impida la libre rotación en torno a un átomo de carbono. Por ejemplo, la molécula del 2,3-pentadieno, tiene dos dobles ligaduras consecutivas, que se encuentran en planos perpendiculares entre sí. El doble enlace impide la rotación en torno al átomo de carbono central, de modo que la molécula carece de plano de simetría y no es superponible con su imagen especular:



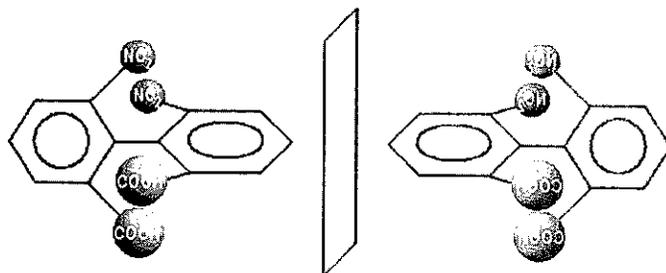
ácido 2,3-dihidroxibutanoico



Molécula del 2,3- pentadieno y su imagen especular.

Por esta razón, el 2,3-pentadieno, existe bajo la forma de dos enantiómeros.

Hay algunos compuestos cíclicos en los cuales está restringida la libre rotación en torno a enlaces simples C-C, dando lugar también a la existencia de isómeros ópticos. Este fenómeno fue observado por primera vez en los derivados del bifenilo, cuyos anillos bencénicos son perpendiculares entre sí. En efecto, en las moléculas de los bifenilos que presentan sustituyentes voluminosos ubicados en la posición orto, son posibles dos configuraciones distintas que son imágenes especulares no superponibles entre sí. Un ejemplo de estos compuestos es el ácido 2,2'-dinitro bifenil-6,6'-dicarboxílico, es una molécula quiral sin carbonos quirales.



Molécula del ácido 2,2'- dinitro bifenil - 6,6' - dicarboxílico y su imagen especular.

Como puede observarse, los sustituyentes impiden la libre rotación alrededor del enlace C-C que une los dos anillos bencénicos. En consecuencia, la molécula no presenta ningún elemento de simetría, dando lugar a la existencia de dos isómeros ópticos que son imágenes especulares entre sí.

Resumiendo lo expuesto podemos concluir que la causa de la actividad óptica de los compuestos orgánicos es la asimetría de sus moléculas.

La quiralidad de la molécula es condición necesaria y suficiente para que una molécula presente actividad óptica.

Los bifenilos ópticamente activos fueron observados por primera vez en 1922. En estos compuestos la isomería óptica se presenta sólo si los anillos aromáticos tienen tres o más sustituyentes voluminosos en posición orto.

Muchos medicamentos son compuestos quirales, de los cuales uno sólo de los enantiómeros tiene acción farmacológica.

El siguiente cuadro destaca las características principales de los enantiómeros y diasterómeros.

Mezcla racémica:

Es la formada por cantidades equimoleculares de los enantiómeros, uno de los cuales es dextrógiro y el otro levógiro. La solución resultante es ópticamente inactiva, no desvía la luz polarizada

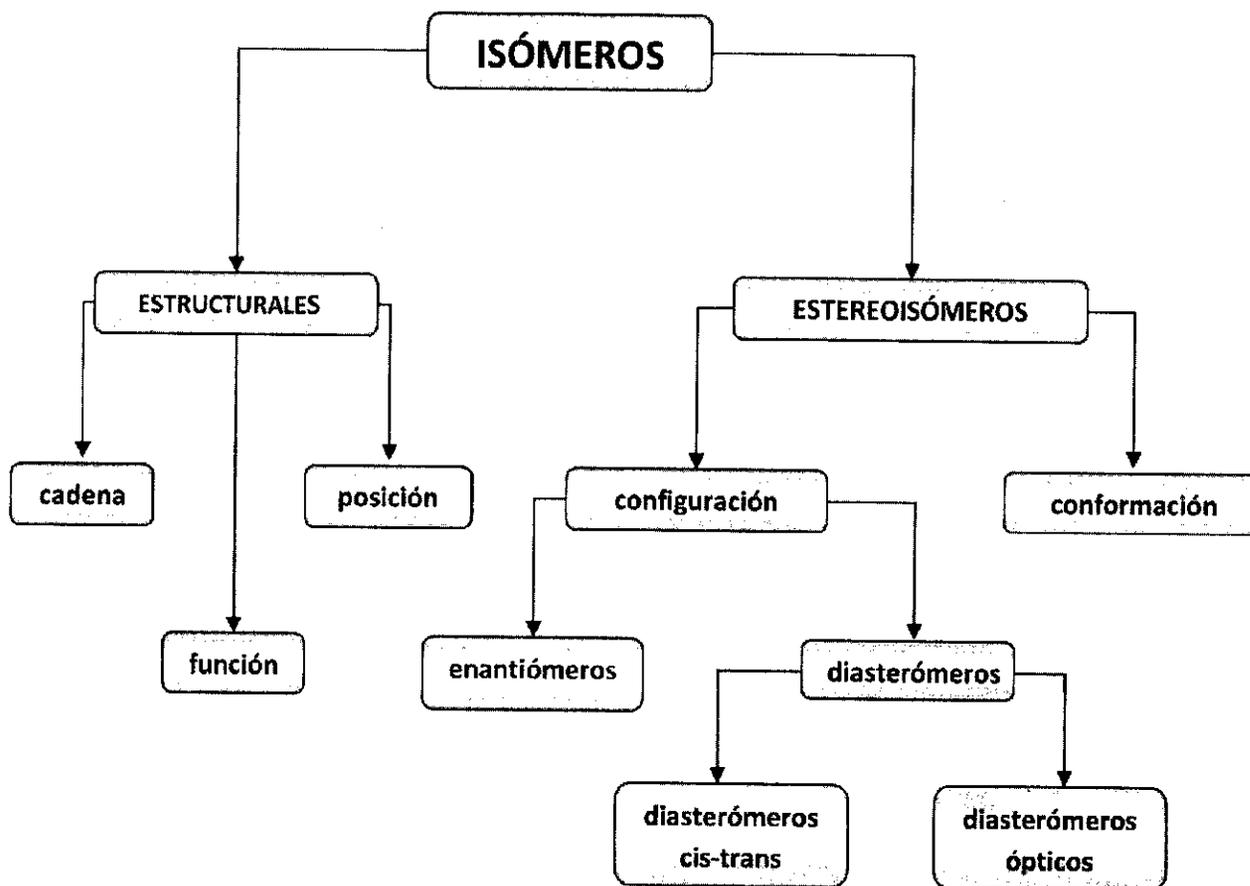
ISÓMEROS	CARACTERÍSTICAS
Enantiómeros	<ul style="list-style-type: none">• Son imágenes especulares no superponibles.• Tienen iguales propiedades físicas y químicas excepto frente a reactivos ópticamente activos o en procesos biológicos.• Desvían el plano de polarización de la luz en igual magnitud pero en sentido opuesto.
Diasterómeros	<ul style="list-style-type: none">• No son imágenes especulares.• Tienen distintas propiedades físicas y químicas.• Desvían el plano de polarización de la luz en distinta magnitud.

RESUMIENDO

En esta sección hemos analizado los siguientes tipos de isómeros:

- los **isómeros estructurales**, que son compuestos cuyos átomos tienen diferentes conectividades y diferentes formas.
- los **estereoisómeros**, que son compuestos cuyos átomos tienen las mismas conectividades pero diferente forma. Entre ellos hemos analizado los enantiómeros que son imágenes especulares no superponibles, los diasterómeros ópticos que no son imágenes especulares y los isómeros cis-trans. Los isómeros cis-trans son en realidad otra clase de diasterómeros puesto que no son imágenes especulares.

Resumiendo esto en un cuadro podemos ver cómo se relacionan los isómeros:



Luz polarizada – Actividad Óptica

Luz polarizada

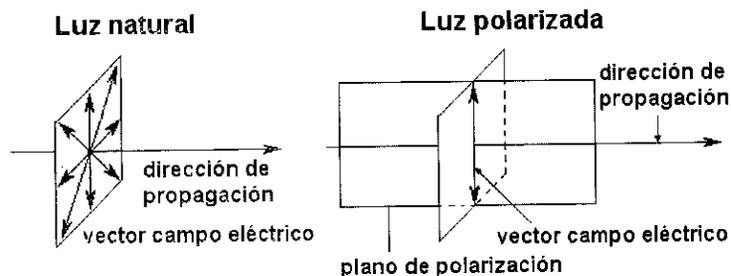
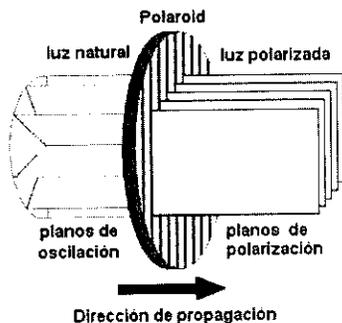
La luz natural es una radiación electromagnética que se propaga en forma de ondas transversales cada una de las cuales vibra en un plano de oscilación, que contiene a la dirección de propagación de la luz.

Las ondas pueden caracterizarse mediante un vector campo eléctrico que vibra al azar en cualquier dirección perpendicular a la de propagación de la luz.

Cuando la luz natural atraviesa filtros especiales (filtros polarizadores o polaroid) pasan sólo las ondas luminosas cuyo plano de oscilación coincide con la dirección del filtro. Es decir,

pasan sólo las que vibran en dicho plano mientras que las que oscilan en todos los demás planos son bloqueadas. De aquí el nombre de luz polarizada en un plano.

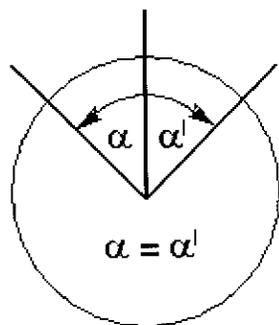
En la luz polarizada, el plano formado por la dirección de propagación y el vector campo eléctrico se denomina plano de polarización de la luz.



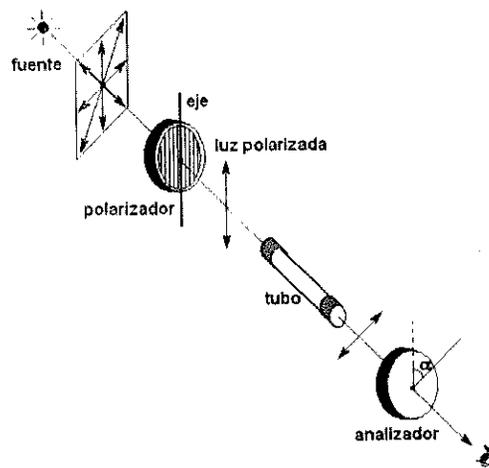
Actividad óptica

La capacidad de rotar el plano de polarización de la luz recibe el nombre de actividad óptica y las sustancias que tienen esa propiedad se dice que son ópticamente activas. Como hemos descrito, estas sustancias están constituidas por moléculas que no presentan ningún elemento de simetría y reciben el nombre de **moléculas quirales**.

La magnitud de la rotación del plano de polarización de la luz polarizada, se puede medir con un instrumento llamado polarímetro que se representa esquemáticamente en la figura adjunta.



Giros del plano polarización de la luz polarizada



El aparato consta de una fuente de luz monocromática, un filtro polarizador, un tubo donde se coloca una solución de la sustancia a analizar y un segundo filtro, denominado analizador, provisto de una escala graduada.

Para realizar la medición se comienza con los dos filtros paralelos (posición de máxima luminosidad). Luego se coloca el tubo con la muestra. Cuando la luz pasa por la solución ópticamente activa, su plano de polarización es rotado y la intensidad luminosa observada disminuye. Haciendo girar el analizador hasta que la luz lo atraviere se puede encontrar el nuevo plano de polarización y la magnitud de la rotación. Este valor se indica con la letra griega α (alfa) y se expresa en grados.

Además de la magnitud de la rotación también se puede determinar el sentido: si para volver a la máxima luminosidad el observador debe girar el analizador hacia la derecha (sentido de las agujas del reloj) se dice que la sustancia es **dextrorrotatoria o dextrógira**, mientras que si debe hacerlo en sentido opuesto (contrario a la agujas del reloj) la sustancia es **levorrotatoria o levógira**.

Por convención se asigna signo positivo (+) a la rotación hacia la derecha y negativo (-) si es hacia la izquierda.

El valor del ángulo de la rotación del plano de la luz bajo condiciones estándar se llama **rotación específica** y se indica así: $[\alpha]_D^T$ (T es la temperatura de trabajo y λ es la longitud de onda de la luz empleada).

Cuando se da el valor de la rotación específica debe indicarse la longitud de onda (usualmente la línea D de las lámparas de sodio). La rotación específica se calcula, por:

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha \text{ (grados)}}{l \text{ (dm)} \times C \text{ (g/mL)}}$$

Donde α es la rotación del plano de polarización de la luz, l la longitud del tubo y C la concentración de la sustancia ópticamente activa.

La rotación específica es una constante física como el punto de ebullición o de fusión y es de gran ayuda en la identificación y determinación del grado de pureza de sustancias ópticamente activas.

6. PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA MOLECULAR

En el Capítulo 6 se analizaron los distintos tipos de fuerzas intermoleculares y su relación con la estructura y propiedades de las sustancias. Haremos aquí una breve revisión de los conceptos ya estudiados y los aplicaremos para explicar algunas propiedades macroscópicas de los compuestos orgánicos.

Las propiedades físicas de las sustancias moleculares, como por ejemplo punto de ebullición o solubilidad, dependen de las fuerzas con que las moléculas interactúan entre sí. En el primer caso la interacción se produce entre moléculas de un mismo compuesto y en el segundo, entre moléculas diferentes. Para explicar las propiedades físicas que presentan las sustancias orgánicas debemos tener en cuenta la influencia de las fuerzas intermoleculares, que a su vez dependen de la **polaridad y la polarizabilidad** de las moléculas.



Cap. 6

En el caso de las series homólogas, la masa molar está íntimamente relacionada con el tamaño de la nube electrónica de las moléculas que componen una sustancia. Cuanto mayor es la masa molar de una sustancia mayor es el número de electrones de sus moléculas y, por lo tanto, aumenta la facilidad de distorsión de su nube electrónica y más intensas son las fuerzas de London. Cuando se comparan puntos de fusión o de ebullición de sustancias, es importante distinguir si tienen similar o diferente masa molar.

Las moléculas orgánicas pueden ser de cadena lineal o ramificada. Las cadenas lineales permiten una mayor aproximación entre las moléculas que las ramificadas y por lo tanto mayor será la intensidad de las fuerzas de atracción entre ellas. Esto muestra la influencia de la forma de la molécula.

Las fuerzas de interacción dipolo-dipolo son fuerzas de atracción que actúan entre moléculas polares, es decir entre moléculas que poseen momento dipolar no nulo. Si las masas y la forma de las moléculas son similares, la intensidad de las interacciones intermoleculares aumenta al incrementarse la polaridad.

La presencia de interacciones de hidrógeno permite explicar diferencias en los puntos de ebullición y solubilidad de compuestos cuyas interacciones de London y dipolares son similares.

En el Apéndice de este Capítulo se presenta una tabla con valores de puntos de ebullición y solubilidades en agua de algunas sustancias orgánicas

Puntos de ebullición de sustancias orgánicas

A continuación analizaremos los puntos de ebullición de distintos compuestos orgánicos, en función de las interacciones entre sus moléculas.

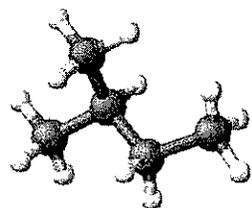
Alcanos

El punto de ebullición de los alcanos aumenta a medida que se incrementa su masa molar. Los alcanos son compuestos no polares, las interacciones entre sus moléculas son exclusivamente fuerzas de London.

Como sabemos, los alcanos pueden ser de cadena lineal (alcanos normales) o de cadena ramificada (alcanos ramificados). El pentano y el metilbutano son dos alcanos isómeros cuyas moléculas tienen formas distintas. Sus fórmulas desarrolladas son las siguientes:



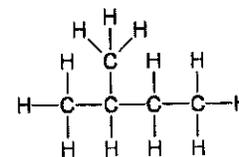
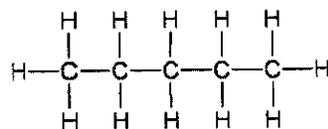
pentano



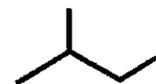
metilbutano



Representación de la cadena de un alcano normal (n-octano).



pentano (C_5H_{12})



metilbutano (C_5H_{12})

En la serie homóloga de los alcanos lineales los puntos de ebullición aumentan con la masa molar pues a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena, más grande es la nube electrónica de sus moléculas. Esto hace que se intensifiquen las fuerzas de atracción

de London entre las moléculas de los alcanos de mayor masa molar y por lo tanto aumenten los puntos de ebullición, como puede observarse en la Tabla 7.2.

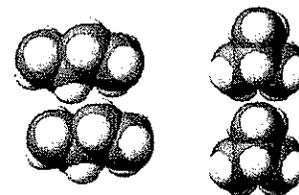
Las fuerzas de London dependen de la masa molar y también de la **forma de las moléculas**. En los alcanos lineales el acercamiento entre las moléculas ocurre a lo largo de toda la cadena, en tanto que la presencia de ramificaciones dificulta la aproximación. Cuanto mayor es la posibilidad de acercamiento entre moléculas, mayores son las interacciones y por ende más alto será el punto de ebullición. Así, los compuestos lineales tienen mayor punto de ebullición que los correspondientes isómeros ramificados.

Los alcanos lineales extienden sus cadenas con los átomos de carbono dispuestos en zigzag, los alcanos ramificados en cambio tienen una disposición más compacta. Estas formas diferentes de las moléculas influyen sobre sus puntos de ebullición, como se muestra a continuación:

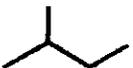
Nombre	Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Modelo molecular	Masa molar (g/mol)	P de eb.(°C)
butano	C ₄ H ₁₀	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		58,0	-0,5
metilpropano	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$		58,0	-11,7

El butano y el metilpropano (isobutano) son isómeros de cadena, la diferencia en sus puntos de ebullición se explica analizando la forma de sus moléculas. En el butano, cuyas moléculas son lineales, el acercamiento entre las mismas ocurre a lo largo de toda la cadena, mientras que en el metilpropano, cuya forma es más compacta, la ramificación de la cadena carbonada dificulta la aproximación. En consecuencia, las fuerzas de London son más intensas entre las moléculas de butano que entre las de metilpropano y su punto de ebullición es más elevado.

Algo similar ocurre cuando se comparan los puntos de ebullición del pentano y del metilbutano (isopentano):

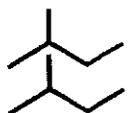


Acercamiento entre moléculas de butano y metilpropano

Nombre	Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Fórmula de esqueleto	Masa molar (g/mol)	P de eb.(°C)
pentano	C ₅ H ₁₂	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		72,0	36,1
metilbutano	C ₅ H ₁₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		72,0	28,1



pentano



Isopentano

El pentano y el metilbutano (isopentano) son también isómeros de cadena y sus moléculas tienen formas diferentes. La forma de las moléculas del pentano permite que estén más cerca unas de otras, por lo cual las fuerzas de London son de mayor intensidad y el punto de ebullición es más elevado.

Alcoholes

Los primeros miembros de la serie de los alcoholes son líquidos a temperatura ambiente, mientras que los alcoholes superiores son sólidos. Los puntos de ebullición de los alcoholes son muy superiores a los de los alcanos de similar masa molar. Esto permite ver la influencia del tipo de fuerzas intermoleculares en los valores de los puntos de ebullición, como se muestra a continuación:

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
etano	CH ₃ -CH ₃	C ₂ H ₆	30,0	-88,6
metanol	CH ₃ -OH	CH ₄ O	32,0	65,0
propano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	C ₃ H ₈	44,0	-42,1
etanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	C ₂ H ₆ O	46,0	78,0

Las interacciones entre las moléculas de los alcanos son exclusivamente las fuerzas de London mientras que entre las de los alcoholes operan además las dipolares y los enlaces hidrógeno. No obstante, la gran diferencia entre los puntos de ebullición se debe esencialmente a los enlaces de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de los alcoholes.

A continuación se presentan los puntos de ebullición de los ocho primeros alcoholes primarios de cadena lineal:

Nombre	Fórmula Semidesarrollada	Punto de ebullición (°C)
metanol	CH ₃ -OH	65,0
etanol	CH ₃ -CH ₂ OH	78,5
l-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97,0
l-butanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	118
l-pentanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	138
l-hexanol	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	156,5
l-heptanol	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	176
l-octanol	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	195

A medida que crece la cadena hidrocarbonada la influencia relativa del grupo hidroxilo, responsable de la interacción hidrógeno, disminuye. Por otra parte, los puntos de ebullición de los alcoholes aumentan con la masa molar, debido a la incidencia cada vez mayor de las fuerzas de London.

En la tabla siguiente se comparan los puntos de ebullición de un alcohol primario con uno secundario y uno terciario de igual masa molar.

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
1-butanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,0	117
2-butanol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,0	100
2-metil-2-propanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,0	83,0

Vemos que el punto de ebullición va decreciendo al pasar del alcohol primario al terciario, es decir a medida que la cadena es más ramificada. Los tres alcoholes tienen igual masa molar, pero difieren en la forma y polarizabilidad de las moléculas. Como la superficie de contacto entre las moléculas del alcohol primario es mayor que entre las del secundario y las del terciario, las fuerzas de London decrecen en ese orden y los puntos de ebullición también. Además, la mayor dificultad de acercamiento entre las moléculas de los alcoholes secundarios y terciarios, crea un impedimento estérico (espacial) para las asociaciones hidrógeno.

Éteres, aldehídos y cetonas

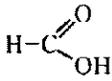
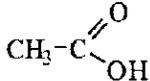
Analizaremos los valores de los puntos de ebullición de éteres, aldehídos y cetonas de similar masa molar:

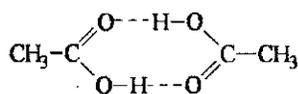
Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Momento dipolar (D)	Punto de ebullición (°C)
dimetiléter	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,0	1,30	-24,0
etanal	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-H} \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	44,0	2,70	20,0
etilmetiléter	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,0	1,20	10,8
propanona	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,0	2,80	56,0

Las fuerzas de London que actúan en el dimetiléter son similares a las del etanal y las que operan en el etilmetiléter son semejantes a las de la propanona, debido a que sus masas molares son semejantes y sus polarizabilidades similares. Como además ninguno de estos compuestos tiene enlaces hidrógeno entre sus moléculas, la diferencia observada en los puntos de ebullición, se debe a las fuerzas dipolares. En efecto, los mayores valores de los momentos dipolares de los aldehídos y cetonas justifican que sus puntos de ebullición sean más elevados.

Ácidos carboxílicos

En la tabla siguiente mostramos datos de alcoholes y ácidos carboxílicos de igual masa molar:

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
etanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	C ₂ H ₆ O	46,0	78,5
ácido metanoico (fórmico)		CH ₂ O ₂	46,0	101
1-propanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	C ₃ H ₈ O	60,0	97,2
ácido etanoico (acético)		C ₂ H ₄ O ₂	60,0	119
1-butanol	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ OH	C ₄ H ₁₀ O	74,0	118
ácido propanoico	CH ₃ -CH ₂ -COOH	C ₃ H ₆ O ₂	74,0	141



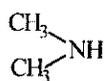
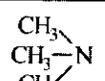
dímero del ácido acético

Los puntos de ebullición de los ácidos carboxílicos son más elevados que los de los alcoholes de similar masa molar, debido a que los enlaces hidrógeno que forman las moléculas de los ácidos son más intensos. Existe evidencia experimental de que, aun en estado gaseoso, los ácidos carboxílicos se encuentran asociados formando dímeros. En los ácidos carboxílicos el átomo de oxígeno unido al átomo de carbono, por su mayor electronegatividad, atrae hacia sí los electrones que comparte con el átomo de carbono. El carbono queda con deficiencia electrónica y a su vez atrae más a los electrones del oxígeno del grupo hidroxilo (-OH). Como consecuencia de esto, el par electrónico compartido entre dicho átomo de oxígeno y el del hidrógeno está más cerca del primero. Esto aumenta la polarización del enlace O-H; el átomo de hidrógeno tiene una densidad de carga aún más positiva y la interacción hidrógeno entre las moléculas es mayor.

Los ácidos carboxílicos no sólo hierven a mayor temperatura que los alcoholes de igual número de átomos de carbono, sino que también se verifica que sus puntos de ebullición son más altos que los de los alcoholes de similar masa molar.

Aminas

Las moléculas de las aminas primarias y secundarias están asociadas por enlaces hidrógeno. Debido a que el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, estos enlaces son menos intensos que los formados por los alcoholes y por consiguiente, las aminas tienen menor punto de ebullición que los alcoholes de similar masa molar. Podemos comprobar lo antedicho comparando los puntos de ebullición del metanol y la metilamina.

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
metanol	CH ₃ -OH	CH ₄ O	32,0	65,0
metilamina	CH ₃ -NH ₂	CH ₅ N	31,0	-7,5
etilamina	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	C ₂ H ₇ N	45,0	17,0
propilamina	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	C ₃ H ₉ N	59,0	48,7
dimetilamina		C ₂ H ₇ N	45,0	7,0
trimetilamina		C ₃ H ₉ N	59,0	3,0

Por otra parte, el punto de ebullición de una amina primaria como la etilamina es mayor que el de una secundaria (dimetilamina) de igual masa molar. Ambas sustancias están asociadas por enlaces hidrógeno pero las moléculas de etilamina tienen mayor polarizabilidad que las de la dimetilamina.

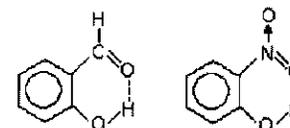
La trimetilamina que es una amina terciaria, hierve a menor temperatura que su isómero la propilamina, e incluso que la dimetilamina a pesar de tener mayor masa molar. Esto se debe a que la trimetilamina no tiene átomos de hidrógeno que formen enlaces hidrógeno.

Ejemplo 7.1. Ejercicio integrador

En el cuadro siguiente se muestran las fórmulas semidesarrolladas y los puntos de ebullición de algunos compuestos orgánicos:

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Punto de ebullición
metilamina	CH ₃ -NH ₂	C ₃ H ₅ N	-7,5 °C
dietiléter	CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	C ₄ H ₁₀ O	35,6 °C
propilamina	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	C ₃ H ₉ N	48,7 °C
ác. propanoico	CH ₃ -CH ₂ -COOH	C ₃ H ₆ O ₂	141 °C
1-butanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	C ₄ H ₁₀ O	118 °C
trimetilamina	(CH ₃) ₃ N	C ₃ H ₉ N	3,0 °C

Muchas sustancias orgánicas como el aldehído salicílico y el *o*-nitrofenol presentan enlaces de hidrógeno intramoleculares. Esta asociación generalmente se produce cuando implica la formación de anillos de 5 o 6 átomos muy estables.



aldehído salicílico *o*-nitrofenol

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares se forman a expensas de los intermoleculares y disminuyen la influencia de éstos. Por ejemplo el punto de ebullición del *o*-nitrofenol, que puede formar enlaces de hidrógeno intramoleculares, es 216°C, mientras que el de su isómero, el *p*-nitrofenol, que no puede formar asociaciones intramoleculares por la diferente ubicación del grupo nitro en el anillo aromático, es 279 °C. El *p*-nitrofenol tiene más enlaces de hidrógeno intermoleculares y por lo tanto su punto de ebullición es mayor.

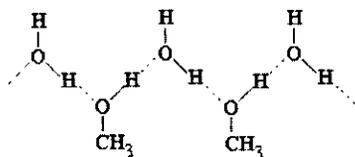
- Indicar los compuestos isómeros y el tipo de isomería que presentan.
- Indicar las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de todos los compuestos.
- Justificar la diferencia entre los puntos de ebullición de los compuestos de similar masa molar.

Resolución

- El dietiléter y el 1-butanol son isómeros estructurales, también son isómeros la propilamina (amina primaria) y la trimetilamina (amina terciaria).
- Las aminas primarias (metilamina y propilamina) presentan interacciones de London, dipolo-dipolo y enlaces hidrógeno, mientras que la trimetilamina (amina terciaria) presenta sólo interacciones de London y dipolo-dipolo dado que no tiene ningún átomo de hidrógeno unido al nitrógeno y, por lo tanto, no existe la posibilidad de formar enlaces hidrógeno. El dietiléter tiene interacciones de London y dipolo-dipolo. El alcohol y el ácido presentan los tres tipos de interacciones intermoleculares.
- El 1-butanol y el dietiléter son compuestos isómeros y por lo tanto de igual masa molar. El butanol es una molécula polar y además puede formar enlaces de hidrógeno. Por lo tanto presenta interacciones de London, dipolo-dipolo y enlaces hidrógeno. El dietiléter es también una molécula polar, pero no presenta asociaciones intermoleculares de hidrógeno y por lo tanto su punto de ebullición es menor. Si comparamos la propilamina y la trimetilamina podemos analizar además la influencia de la forma de la molécula. Ambas tienen interacciones de London y dipolo-dipolo, pero la propilamina presenta además enlaces de hidrógeno. Esto de por sí explicaría el mayor punto de ebullición de la amina primaria. Sin embargo aquí se presenta una diferencia adicional que es la forma y polarizabilidad de la molécula: como puede observarse, la trimetilamina presenta una distribución espacial que dificulta el acercamiento entre moléculas y por lo tanto las interacciones intermoleculares. Estas diferencias se reflejan en su punto de ebullición considerablemente más bajo.



Cap. 8



enlace de hidrógeno
metanol - agua

Solubilidad de sustancias orgánicas en agua

Como hemos visto en el capítulo 1, cuando un soluto se disuelve en un solvente, se obtiene una solución y decimos que el soluto es soluble en ese solvente. Las fuerzas intermoleculares tienen una influencia muy importante en el proceso de disolución de solutos moleculares. En especial la interacción hidrógeno juega un papel preponderante en la solubilidad de muchas sustancias moleculares en agua. El enlace hidrógeno explica la solubilidad en agua de sustancias orgánicas como alcoholes, aminas y éteres.

Los alcoholes de cadena corta, como el metanol (CH_3OH) o el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) se disuelven totalmente en agua debido a la formación de enlaces hidrógeno entre las moléculas del alcohol y del agua. No obstante, a medida que el número de átomos de carbono de la cadena, que es no polar, aumenta, la influencia relativa de estas interacciones de hidrógeno es cada vez menor y la solubilidad del alcohol disminuye.

A continuación se muestra la solubilidad en agua de los primeros seis alcoholes primarios de cadena lineal:

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Solubilidad en agua (g/100g)
metanol	CH ₃ -OH	CH ₄ O	32,0	total
etanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	C ₂ H ₆ O	46,0	total
1-propanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	C ₃ H ₈ O	60,0	total
1-butanol	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -OH	C ₄ H ₁₀ O	74,0	8,30
1-pentanol	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -OH	C ₅ H ₁₂ O	88,0	2,70
1-hexanol	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -OH	C ₆ H ₁₄ O	102	0,59

Podemos observar que la solubilidad del metanol, que es el primer miembro de la serie, es total y a medida que aumenta la cadena carbonada la solubilidad de los alcoholes va decreciendo hasta el 1-hexanol, que es casi insoluble.

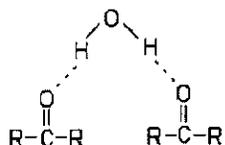
El siguiente cuadro permite comparar la solubilidad en agua de un alcohol primario, uno secundario y uno terciario, que son entre sí isómeros de posición.

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Solubilidad en agua (g/100g)
1-butanol (n-butanol)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	C ₄ H ₁₀ O	74,0	8,30
2-butanol (sec-butanol)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	C ₄ H ₁₀ O	74,0	13,0
2-metil-2-propanol (ter-butanol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₄ H ₁₀ O	74,0	total

Se observa que el sec-butanol, y más aún el ter-butanol son más solubles en agua que el alcohol primario. Esto se debe a que, debido a las ramificaciones de sus cadenas, encuentran mayor impedimento de tipo estérico para formar asociaciones de hidrógeno con sus propias moléculas que con las moléculas de agua, que son mucho más pequeñas. Las interacciones se establecen mejor con el agua y el resultado es que la solubilidad es mayor.

En el cuadro siguiente se muestran datos de la solubilidad en agua de algunos compuestos orgánicos:

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Solubilidad en agua (g/100g)
etanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,0	total
dimetiléter	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,0	muy soluble
1-propanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,0	total
propanona	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,0	total
propilamina	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	59,0	total
1-hexanol	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	102	0,6
ác.pentanoico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102	3,7



Das moléculas de una cetona asociadas con una de agua.



Cap.12

Los éteres, los aldehídos y las cetonas tienen en sus moléculas polares átomos de oxígeno con pares de electrones sin compartir y por ese motivo pueden formar enlaces de hidrógeno con un átomo de hidrógeno del agua. Sus solubilidades son similares a la de los alcoholes de igual número de átomos de carbono. Análogamente a lo que ocurre en los alcoholes, a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena, la influencia de esta interacción se hace cada vez relativamente menor y la solubilidad disminuye. La solubilidad de estos compuestos en agua es menor cuanto mayor es el número de átomos de carbono.

En las aminas la situación es similar, el par de electrones sin compartir del nitrógeno permite la formación de enlaces de hidrógeno con el hidrógeno del agua y todas las aminas de baja masa molar también son solubles en agua.

Los ácidos carboxílicos son más solubles en agua que los alcoholes de similar masa molar, debido no sólo a las interacciones intermoleculares sino a otras propiedades químicas de los mismos, que estudiaremos más adelante.

Ejemplo 7.2

El punto de ebullición del 1-propanol ($M = 60,0$ g/mol) es 98°C y el de la propanona ($M = 58,0$ g/mol) es 56°C . Ambos compuestos son totalmente solubles en agua.

- Explicar la diferencia entre sus puntos de ebullición.
- Justificar sus valores de solubilidad en agua.

Resolución

- a) Ambos compuestos tienen similar masa molar y polarizabilidades semejantes, y son polares. Por lo tanto las fuerzas de London y las dipolares que actúan entre sus moléculas son semejantes. La diferencia entre los puntos de ebullición debe atribuirse a que el 1-propanol puede formar enlaces de hidrógeno entre sus moléculas mientras que la propanona no.
- b) La razón fundamental por la que estos compuestos son muy solubles en agua se debe a que las moléculas de ambas sustancias pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, el alcohol a través del grupo O-H y la cetona mediante el par de electrones libres del grupo carbonilo y el hidrógeno de una molécula de agua.

7. POLÍMEROS Y BIOPOLÍMEROS

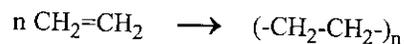
Polímeros

Un polímero es un compuesto de masa molar grande, que está formado por la repetición de la misma unidad estructural. Esta unidad estructural deriva de un compuesto específico de masa molar relativamente pequeña llamado **monómero**. En la práctica los polímeros suelen ser mezclas de compuestos de masa molar variable dentro de cierto rango.

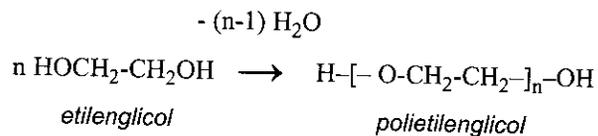
Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Entre los polímeros naturales tenemos las proteínas, los ácidos nucleicos y los polisacáridos. Los polímeros sintéticos son menos complejos desde el punto de vista químico ya que sus unidades repetitivas provienen en general de moléculas pequeñas y sencillas.

El proceso por el cual se forman los polímeros se llama **polimerización**. En algunos casos la polimerización ocurre por una simple adición de las unidades de monómero, en cambio en otros ocurre una reacción de condensación como consecuencia de la cual se forma, además del polímero, alguna otra sustancia sencilla.

El ejemplo más simple de un *polímero de adición* es el polietileno, que se obtiene a partir del monómero etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), y en el que la unidad repetitiva es $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.



La *polimerización por condensación* de etilenglicol para obtener polietilenglicol es otro ejemplo simple. En este polímero la unidad repetitiva es $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.



El número de polímeros sintéticos es enorme y crece constantemente. Su desarrollo comenzó en 1920 y son los compuestos que mayor influencia han tenido en la calidad de vida en los últimos 90 años. Actualmente casi el 80% de la industria química orgánica se dedica a la producción de polímeros sintéticos, muchos de los cuales son elaborados con moléculas provenientes del petróleo.

*Los **poliésteres** constituyen un grupo de polímeros sintéticos de amplio desarrollo. Si bien se conocen muchos, el ejemplo más común es el Dacron que se obtiene copolimerizando el ácido terftálico y el etilenglicol. Este poliéster se puede hilar para formar fibras de uso textil antiarrugables. Si el grado de polimerización es mayor el polímero se conoce industrialmente con el nombre de PET (politerftalato de etilenglicol), de amplio uso por ser inerte y presentar gran resistencia.*

Los polímeros llamados Nylon son poliamidas. El llamado Nylon 6,6 se obtiene copolimerizando ácido adípico y hexametilendiamina. Recibe este nombre debido a que cada uno de sus monómeros (el diácido y la diamina) tiene seis átomos de carbono. Se puede moldear o hilar en fibras de uso textil.

Los **copolímeros** son polímeros que se obtienen polimerizando juntos dos o más monómeros distintos. Son los más importantes y comunes y los de mayor aplicación industrial.

En la tabla siguiente se dan ejemplos de algunos polímeros sintéticos y sus correspondientes monómeros:

Monómero	Fórmula Molecular	Fórmula Semidesarrollada	Polímero
etileno	C_2H_4	$CH_2 = CH_2$	polietileno
cloruro de vinilo	C_2H_3Cl	$CH_2 = CH - Cl$	cloruro de polivinilo (PVC)
propeno (propileno)	C_3H_6	$CH_3 - CH = CH_2$	polipropileno
estireno	C_8H_8O	$C_6H_5 - CH = CH_2$	poliestireno
tetrafluoretileno	C_2F_4	$F_2C = CF_2$	teflón

Los **biopolímeros** se sintetizan en las células. Su formación no es al azar sino que existe un programa muy preciso que determina la secuencia de monómeros. Pueden tener dos o tres unidades que se repiten, como los ácidos nucleicos y algunos polisacáridos o presentar muchas más, que es el caso de las proteínas, la mayoría de las cuales contiene 20 aminoácidos.

Biopolímeros

Muchas de las grandes moléculas que se encuentran en los seres vivos son polímeros de moléculas mucho más pequeñas y sencillas, son biopolímeros. Sus estructuras son mucho más complejas que las de los polímeros sintéticos pues suelen incluir muchos monómeros distintos.

Los más importantes son los **polisacáridos**, las **proteínas** y los **ácidos nucleicos**. Estas macromoléculas cumplen las funciones más importantes de la célula: intervienen en el almacenamiento de energía, regulan la velocidad de las reacciones químicas en el organismo, tienen un papel preponderante en la transmisión de caracteres genéticos, etc. Sus complejas estructuras están perfectamente definidas y contienen información en sí mismas.

A continuación se muestra la estructura general de los biopolímeros más importantes y el tipo enlace formado entre sus unidades:

Polímero	Monómero	Tipo de enlace	Ejemplos	Función
polisacáridos	monosacáridos	glicosídico	almidón glucógeno celulosa	Alimentación y reserva
proteínas	aminoácidos	peptídico	Hemoglobina insulina globulinas enzimas	Constituyen las estructuras celulares Las encimas catalizan la mayoría de las reacciones que ocurren en el de las células interior
ácido nucleótidos	nucleótidos	fosfo diéster	ADN y ARN	Transmisión de los caracteres hereditarios

Hidratos de carbono

Los hidratos de carbono son un grupo muy diverso y numeroso de compuestos cuyas masas molares van desde menos de 100 hasta más de 1.000.000 g/mol. Su nombre proviene de que los primeros compuestos investigados tenían la fórmula $C_n(H_2O)_n$, por eso se los llamó hidratos del carbono, aunque hoy sabemos que esto no se cumple siempre.

Se los llama también carbohidratos y muy a menudo se emplea el término "azúcar" para abarcar toda la familia de los hidratos de carbono, expresión que está lejos de ser exacta puesto que no todos son dulces ni se emplean exclusivamente con fines edulcorantes, pero que está muy arraigada en el lenguaje común. Finalmente también es común llamarlos "glúcidos", nombre que deriva de la glucosa, el hidrato de carbono fundamental en importantísimas funciones metabólicas. Están compuestos generalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, sin embargo muchos hidratos de carbono presentes en la naturaleza contienen fósforo, azufre y/o nitrógeno.

Los hidratos de carbono junto con los lípidos y las proteínas constituyen las tres principales fuentes de energía para los seres vivos. Los más conocidos son el azúcar común (sacarosa o azúcar de caña), la glucosa (cuya unidad estructural forma el almidón, la celulosa y el glucógeno), la lactosa (el azúcar de la leche) y el almidón (contenido en la papa y otras legumbres, las raíces de mandioca y los granos de cereales). Los de menor masa molar se utilizan para producir energía en la célula y para sintetizar otros compuestos necesarios en los procesos metabólicos.

Los carbohidratos poliméricos (polisacáridos) son el principal componente de las paredes celulares en plantas y microorganismos, y los derivados complejos se encuentran en las membranas celulares y en los ácidos nucleicos. La celulosa de las plantas cumple funciones de sostén y protección, el glucógeno se acumula en el hígado y en los músculos del hombre y animales superiores como reserva de energía.

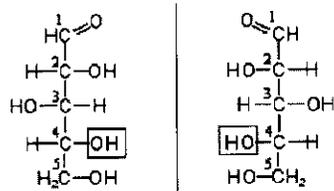
Desde el punto de vista de su constitución química pueden definirse como polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas, o compuestos que por hidrólisis producen estas sustancias. Los carbohidratos pueden clasificarse de diversas formas. Una de ellas es en **monosacáridos** (son los más sencillos y no se hidrolizan dando unidades más pequeñas), **disacáridos** (por hidrólisis dan dos unidades de monosacáridos) y **polisacáridos** (producen por hidrólisis un gran número de monosacáridos). Otra forma es dividirlos en **aldosas** y **cetosas**, según posean el grupo carbonilo aldehídico o cetónico, y en **triosas**, **tetrosas**, **pentosas**, **hexosas**, etc. según el número de átomos de carbono presentes en la molécula.

Además los azúcares se clasifican frecuentemente como pertenecientes a dos grandes familias o series: **serie D** y **serie L**. Esta división es de gran importancia por su implicancia biológica y estereoquímica. Esta clasificación tiene en cuenta la configuración del carbono quiral más alejado del grupo carbonilo y se toma al gliceraldehído como punto de referencia con el cual se relacionan los demás hidratos de carbono. En el gliceraldehído se asignó la configuración D al enantiómero con el hidroxilo del C_2 hacia la derecha en la representación con estructuras planas (Fisher), y L al otro.

La hidrólisis es una reacción de una sustancia con el agua.

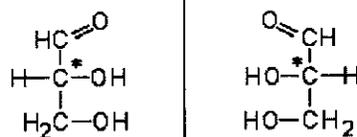
Algunos hidratos de carbono, como la celulosa, no son digeribles por el organismo humano, porque éste carece de las enzimas necesarias para ello. En cambio la vaca y otros rumiantes sí asimilan la celulosa pues los microorganismos del rumen, primer estómago de los rumiantes, contienen celulasas, que son enzimas que la degradan a glucosa.

Todos los hidratos de carbono, excepto la dihidroxiacetona, tienen un número variable de carbonos quirales, por lo que presentan actividad óptica.



D(-) ribosa

L(+) ribosa

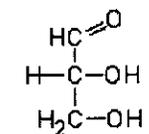


D (+) gliceraldehído *L (-) gliceraldehído*

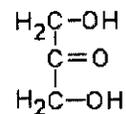
Extendiendo esto al resto de los monosacáridos podemos decir que un monosacárido pertenece a la serie D si el hidroxilo del C quiral más alejado del grupo carbonilo está hacia la derecha y viceversa para la serie L. Que un glúcido pertenezca a la serie D (o L) significa sólo esto y nada tiene que ver con el signo del poder rotatorio, el cual es un valor absolutamente experimental. El D gliceraldehído es dextrógiro y por ese motivo se coloca el signo (+) y el L es levógiro lo cual se indica con el signo (-). Hay monosacáridos de la serie D que son levógiros y viceversa. Por ejemplo la D ribosa, que es una aldopentosa, es levógira, mientras que su enantiómero, la L ribosa, es dextrógira.

Monosacáridos

Los monosacáridos son compuestos polares cuyas moléculas contienen generalmente entre 3 y 6 átomos de carbono. Son sólidos cristalinos, solubles en agua e insolubles en solventes no polares. Los más sencillos son las triosas:

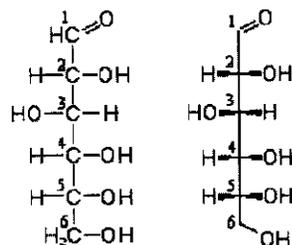


gliceraldehído

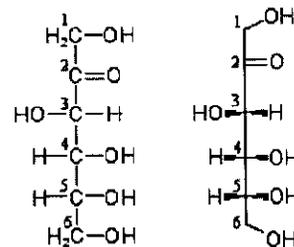


dihidroxiacetona

Los monosacáridos más comunes tienen cinco o seis átomos de carbono en su cadena. La aldohexosa y la cetohehexosa más conocidas son la glucosa y la fructosa:



glucosa



fructosa

Se muestran dos maneras distintas de escribir las moléculas de monosacáridos.

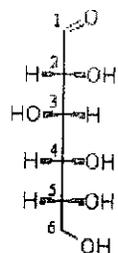
Los monosacáridos que más abundan en la naturaleza son la glucosa, la fructosa, la galactosa y la manosa. Difieren en la ubicación espacial de los grupos hidroxilo de los carbonos quirales.

La determinación experimental del poder rotatorio específico de la D-glucosa indica que es dextrógira y su nombre se escribe D (+) glucosa, lo que indica que pertenece a la serie D y es dextrógira. Su imagen especular pertenece a la serie L, porque el grupo hidroxilo está a la izquierda y es levógira porque así lo indica la determinación experimental.

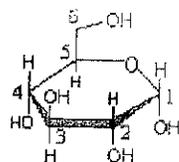
Fórmulas cíclicas

La mayoría de los monosacáridos tienen una estructura cíclica (llamada hemiacetal por el tipo de reacción que ocurre), formada por reacción entre el grupo carbonilo y el grupo hidroxilo del carbono 4 o 5, originando un anillo de cinco o seis miembros. Por ejemplo, la ribosa, que es una pentosa, forma anillos de cinco átomos. Las aldohexosas en cambio, forman por lo general anillos de seis átomos.

En 1926 el químico inglés W. N. Haworth propuso representar estas estructuras cíclicas en forma hexagonal. El anillo hexagonal se ubica en un plano perpendicular al papel y en cada vértice se encuentran los átomos de carbono con los sustituyentes por encima y por debajo del plano del anillo. Por convención los sustituyentes que están a la derecha, en las representaciones de Haworth se ubican hacia abajo y los que están a la izquierda, hacia arriba. Por ejemplo, la representación de Haworth de la D-glucosa es:

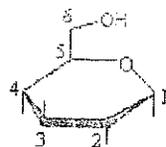


Fórmula lineal



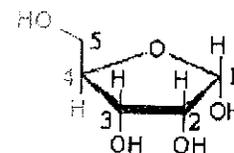
Fórmulas de Harworth

α D-glucosa

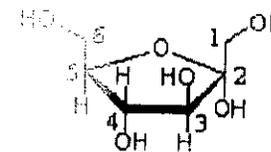


En la última fórmula de Harworth, sólo se indican los grupos hidroxilo mediante una línea.

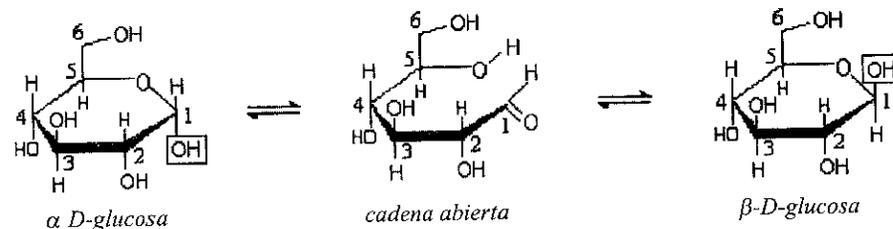
La formación de estas estructuras cíclicas da lugar a que el átomo de carbono 1 (C_1) se convierta en quiral y recibe el nombre de carbono anomérico. Esto origina la existencia de dos nuevas formas isómeras denominadas **anómeros** que sólo se diferencian en la orientación espacial del grupo hidroxilo de dicho carbono y se designan con las letras griegas α y β . El anómero α tiene el grupo hidroxilo del C_1 hacia el mismo lado que el hidroxilo del carbono que determina la serie (en este caso el C_5). El anómero β lo tiene hacia el lado opuesto. En solución acuosa ambos anómeros se hallan en equilibrio interconvirtiéndose uno en otro a través de la forma abierta. Así, para la D glucosa, podemos escribir:



α D-ribosa
(aldosa)



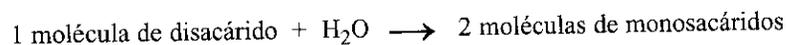
α D-fructosa
(cetosa)



Disacáridos

Los disacáridos se forman por unión de dos unidades de monosacáridos con pérdida de una molécula de agua. Son compuestos polares solubles en agua. La unión entre estas dos moléculas se llama **unión glicosídica**.

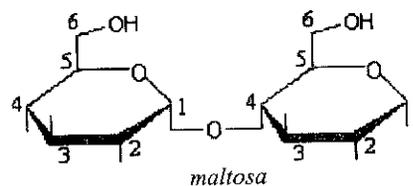
Por hidrólisis ácida se rompe dicho enlace y se obtienen nuevamente las dos moléculas de monosacáridos:



La unión glicosídica se forma entre el hidroxilo del carbono anomérico de un monosacárido y cualquier hidroxilo del otro monosacárido.

Los disacáridos responden a la fórmula general $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ y los más representativos son la maltosa, la celobiosa, la sacarosa y la lactosa.

La maltosa se obtiene por hidrólisis del almidón. A su vez, la hidrólisis de la maltosa produce α -D-glucosa. Por consiguiente, la molécula de maltosa debe estar formada por la unión glicosídica de dos moléculas de α -D-glucosa.



El enlace formado se denomina unión glicosídica α -1-4.

La celobiosa está también compuesta por dos unidades de glucosa pero la unión es β -1-4 (en la cual el hidroxilo anomérico está hacia el lado opuesto al del hidroxilo que determina la serie).

La sacarosa es el disacárido más conocido y familiar, es el azúcar empleado comúnmente como endulzante. Es aislada del jugo de varias plantas como la caña de azúcar y la remolacha azucarera. La hidrólisis de la sacarosa produce D-glucosa y D-fructosa en cantidades equimoleculares.

La lactosa, también llamada azúcar de leche por estar presente en la leche humana y en la de la vaca, produce por hidrólisis cantidades equimoleculares de D-galactosa y D-glucosa.

Polisacáridos

Son biopolímeros que, como su nombre lo indica, están compuestos por muchas unidades de monosacáridos "conectadas" entre sí por uniones glicosídicas que pueden dar lugar a diferentes tipos de estructuras. Los más conocidos e importantes son el **almidón**, el **glucógeno** y la **celulosa**. Los tres están estructuralmente constituidos por unidades de glucosa.

El almidón interesa desde el punto de vista alimenticio, se acumula en muchas plantas como reserva alimenticia para el vegetal, almacenándose en tallos, raíces y semillas. Este polisacárido se encuentra en la planta formando gránulos cuya morfología varía según la especie y esto sirve para determinar la procedencia del almidón.

La celulosa reviste gran importancia por sus derivados y por su aplicación en la fabricación de papel y fibras textiles, tales como acetato de celulosa y rayón acetato. Forma la membrana de las células de las plantas superiores. En forma casi pura constituye el algodón.

El glucógeno desempeña el papel de carbohidrato de reserva y se almacena especialmente en el hígado y músculos de animales.

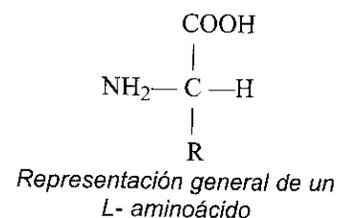
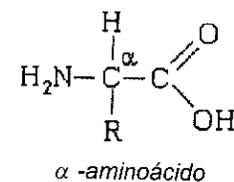
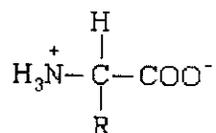
Aminoácidos y proteínas

Los aminoácidos son sustancias cuyas moléculas contienen un grupo amino y un grupo carboxilo. Se conocen actualmente 22 aminoácidos que se pueden obtener por hidrólisis de las proteínas naturales. Por esa razón se los llama **aminoácidos naturales**. Estos se combinan con distintas secuencias para formar diferentes proteínas que varían de una especie vegetal o animal a otra. Los aminoácidos naturales son **α -aminoácidos**, tienen el grupo amino ubicado en el carbono adyacente al grupo carboxilo (carbono- α) y pertenecen a la serie L, es decir que al igual que los hidratos de carbono sus configuraciones se relacionan con el gliceraldehído.

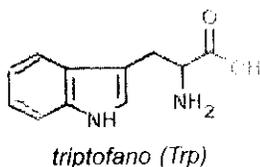
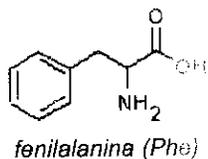
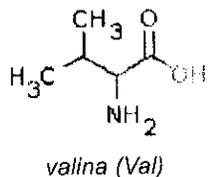
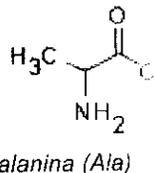
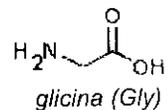
Algunos aminoácidos pueden ser sintetizados por el organismo pero otros no. Estos últimos se llaman **aminoácidos esenciales** y deben ser incluidos en la dieta en forma de proteínas. Para el ser humano son ocho: valina, leucina, isoleucina, fenilalanina, triptofano, treonina, lisina, histidina y arginina (este último sólo es esencial para los niños). Las proteínas que proveen todos los aminoácidos esenciales se llaman proteínas completas, como la caseína de la leche.

Los α -aminoácidos, a excepción de la glicina que es el más simple, son ópticamente activos pues el carbono α es quiral. Se conocen por sus nombres comunes o bien por una abreviatura que corresponde a las tres primeras letras de su nombre.

Como estos compuestos tienen un grupo amino y un grupo carboxilo en la misma molécula experimentan una reacción ácido-base intramolecular formando una sal interna o ion dipolar llamado "zwitterión". Son solubles en agua y tienen altos puntos de fusión.



Cap. 12



La unión peptídica - Péptidos

Los α -aminoácidos se unen entre sí por uniones llamadas peptídicas formadas por pérdida de agua entre el grupo amino de un aminoácido y el grupo carboxilo de otro. Por ejemplo, la glicina y la alanina se unen para formar la glicilalanina:



Pueden resultar dos dipéptidos distintos según qué grupo amino reaccione con qué grupo carboxilo

Las uniones peptídicas son enlaces tipo amida.

Las moléculas se escriben con el grupo $-NH_2$ terminal a la izquierda y el $-COOH$ a la derecha y se nombran empezando con el nombre del aminoácido amino terminal.

Los compuestos obtenidos por la unión de aminoácidos reciben el nombre general de péptidos. Si los aminoácidos unidos son dos, el compuesto formado es un dipéptido, si son tres es un tripéptido y si el número de aminoácidos unidos es muy grande es un polipéptido.

Los dipéptidos y los polipéptidos en general tienen, como los aminoácidos, un grupo amino en un extremo y un grupo carboxilo en el otro.

Proteínas

Las proteínas son biopolímeros que resultan de la unión peptídica de aminoácidos, formando macromoléculas con una masa molar que varía entre 10.000 g/mol y varios millones. Las proteínas se encuentran en todos los seres vivos. Su nombre proviene del griego "proteios", lo principal, lo primero. Forman parte fundamental del cuerpo animal y lo mantienen vivo. Los músculos están formados por proteínas. La sangre, si bien contiene 80% de agua, está formada en el 20% restante principalmente por proteínas. Ciertas hormonas, como la insulina y la gastrina, son proteínas

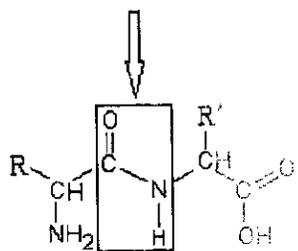
Todas las reacciones químicas en los seres vivos requieren catalizadores específicos llamados enzimas, que son también proteínas. La pepsina, la tripsina y la quimiotripsina son enzimas del aparato digestivo que catalizan la hidrólisis de las proteínas en polipéptidos y aminoácidos.

Los virus están formados por ácidos nucleicos asociados a proteínas. La parte no mineral de los huesos es proteína. El pelo, la lana y la seda son fibras proteicas. Las uñas, los cuernos y las pezuñas también están constituidos por proteínas. Los huevos, la leche, el queso, la carne y el pescado son ricos en proteínas de origen animal. Las legumbres (porotos, lentejas, garbanzos, soja) tienen proteínas vegetales.

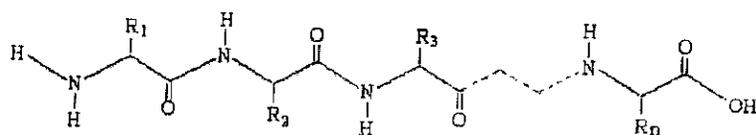
Estructura de las proteínas

La secuencia en la que están unidos los aminoácidos en la cadena peptídica es lo que se conoce como **estructura primaria** de una proteína. Esta estructura de alguna manera determina o influye en la forma espacial (estructuras superiores) que adoptará la proteína mediante enlaces hidrógeno u otras interacciones, entre diferentes partes de la macromolécula. La estructura primaria se representa así:

enlace peptídico



Fórmula general de un dipéptido



Donde R_1, R_2, \dots, R_n , son los grupos característicos de los aminoácidos que constituyen la proteína.

En forma esquemática y muy simplificada diremos que la **estructura secundaria** consiste en la "forma" o conformación que adopta la proteína por interacciones (en gran parte enlaces hidrógeno entre el grupo $-NH$ de un aminoácido y el $-C=O$ de otro) entre grupos no muy alejados de una misma cadena polipeptídica o de cadenas distintas. En general las proteínas toman forma de α hélice (donde los enlaces hidrógeno se producen en la misma cadena polipeptídica) o de hoja plegada en β (en la que las interacciones se producen entre diferentes cadenas). La **estructura terciaria** consiste en interacciones a mayor distancia, que determinan que la cadena polipeptídica se arrolle o pliegue sobre sí misma para dar a la molécula una estructura tridimensional global. Esta estructura espacial mantiene su forma debido a enlaces hidrógeno, puentes disulfuro o interacciones electrostáticas. La **estructura cuaternaria** es la disposición espacial que adoptan las proteínas que contienen más de una cadena polipeptídica.

Ácidos nucleicos

Los hidratos de carbono, las proteínas y los lípidos, junto con las sales minerales y el agua forman alrededor del 99% del peso de la mayoría de los seres vivos. Sin embargo, el 1% restante comprende sustancias que deben considerarse entre las más importantes de la Química Biológica ya que sin ellas las células no podrían vivir ni reproducirse. Entre estos compuestos están los ácidos nucleicos, llamados así porque inicialmente fueron encontrados en los núcleos de las células, si bien hoy sabemos que también pueden hallarse en el citoplasma.

Los ácidos nucleicos son biopolímeros responsables de la información genética de los organismos. Se conocen dos clases de ácidos nucleicos:

- el ácido ribonucleico (ARN),
- el ácido desoxirribonucleico (ADN).

Las unidades constituyentes de estas macromoléculas son los **nucleótidos**. Los ácidos nucleicos son polinucleótidos, están formados por centenares o miles de nucleótidos unidos. Por su parte se puede considerar que los nucleótidos provienen de la unión de:

- una base nitrogenada,
- un azúcar que es una pentosa (ribosa o 2-desoxirribosa),
- ácido fosfórico.

A su vez, las bases nitrogenadas pueden ser de dos tipos:

- bases púricas: adenina (A) y guanina (G)
- bases pirimídicas: uracilo (U), timina (T) y citosina (C)

Los ácidos desoxirribonucleicos contienen adenina (A), guanina (G), citosina (C) y timina (T). Los ribonucleicos contienen también adenina, guanina y citosina, pero en ellos la timina (T) está

Catálisis es la acción que ejercen ciertas sustancias sobre determinadas reacciones químicas, acelerándolas o retardándolas, permaneciendo ellas inalterables durante el proceso. Las enzimas son catalizadores biológicos.

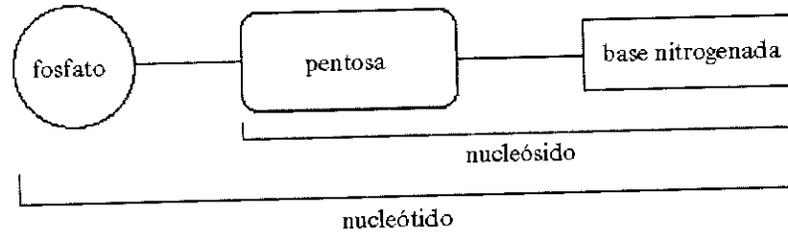
Las enzimas son catalizadores muy específicos, hay una enzima que cataliza la hidrólisis de la maltosa y otra diferente que cataliza la hidrólisis de la celobiosa.

El estudio de los ácidos nucleicos ha adquirido una relevancia especialmente importante, transformándose en uno de los campos más investigados de la Química Biológica. En efecto su relación con los mecanismos de la herencia, la biosíntesis de proteínas, la evolución de las especies, su relación con la constitución de los virus y la influencia genética en algunos tipos de cáncer, transforman estos estudios en una minuciosa y fascinante investigación que desvela a miles de científicos.

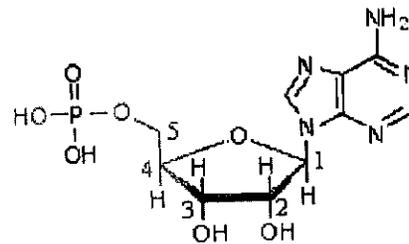
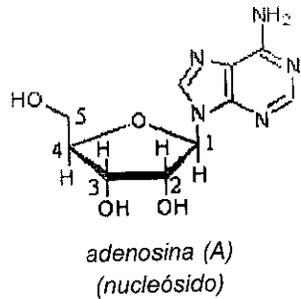
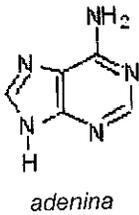
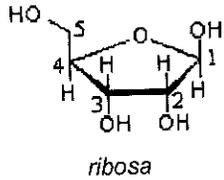
reemplazada por uracilo (U). En los ácidos ribonucleicos (ARN) el azúcar es la ribosa, mientras que en los desoxirribonucleicos (ADN) el azúcar es la 2-desoxirribosa.

Las moléculas de estos tres componentes se unen entre sí mediante reacciones de condensación, por pérdida de una molécula de agua en cada unión.

Un nucleótido puede representarse mediante el siguiente esquema:



Una molécula de pentosa se une a una molécula de la base nitrogenada mediante unión glicosídica entre el carbono 1 de la pentosa y un átomo de nitrógeno de la base, formando un compuesto denominado **nucleósido**. Por ejemplo, la adenosina es el nucleósido formado por la unión entre la ribosa y la adenina. Finalmente, la reacción de esterificación entre el grupo hidroxilo del carbono 5 de la pentosa que forma parte del nucleósido, con el ácido fosfórico, conduce a la formación del **nucleótido**. Por ejemplo, la adenosina esterificada con una molécula de ácido fosfórico forma el nucleótido denominado adenosina mono fosfato (AMP).



En 1869 Friedrich Miescher aisló por primera vez ADN de leucocitos y esperma de peces, pero debía transcurrir mucho tiempo antes de que se descubriera su estructura y su función como portador de la información genética. En 1943, Avery caracterizó por primera vez su función cuando transformó en virulenta de modo hereditario, una cepa no virulenta de *Neumococcus*, por adición de ADN extraído de una cepa virulenta.

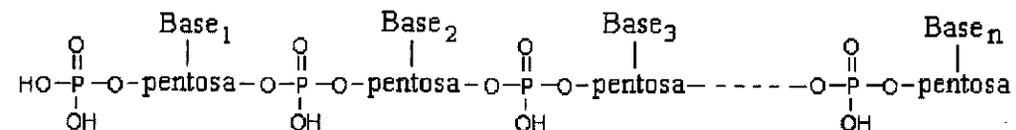
Así, cada nucleótido está formado por una unión glicosídica entre la pentosa y la base nitrogenada, y por una unión éster entre la pentosa y el ácido fosfórico. Es decir que un nucleótido es el éster fosfórico del nucleósido respectivo.

La macromolécula de los ácidos nucleicos está formada por la unión de muchos nucleótidos, de manera que el resto de ácido fosfórico de cada uno está esterificado con el hidroxilo de la posición 3 del azúcar del nucleótido siguiente. Dicho de otra manera, el ácido fosfórico establece un puente fosfodiéster entre las posiciones 5 de un resto de azúcar y la 3 del azúcar del nucleótido que sigue (el ácido fosfórico establece un puente entre los azúcares de dos nucleótidos sucesivos).

Los **ácidos desoxirribonucleicos (ADN)** son moléculas muy grandes y se encuentran principalmente en el núcleo de la célula, son los que guardan toda la información genética celular y regulan la biosíntesis de las proteínas.

Los **ácidos ribonucleicos (ARN)** son moléculas mucho más pequeñas y se hallan mayormente fuera del núcleo celular, en el citoplasma. Son los responsables del transporte de la información almacenada por los ADN fuera del núcleo, hacia el citoplasma, donde esa información es utilizada para sintetizar proteínas.

Una representación simplificada de los enlaces entre nucleótidos se puede esquematizar de la siguiente manera:



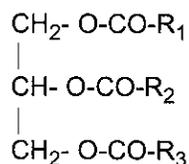
8. GRASAS Y ACEITES

Las grasas y aceites forman parte de un amplio grupo de sustancias orgánicas naturales llamadas lípidos. Los lípidos no poseen un grupo funcional característico, se agrupan por sus propiedades de solubilidad más que por su estructura. Una característica general de estos compuestos es que son insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos no polares o de baja polaridad, tales como hexano, tetracloruro de carbono o cloroformo. Esta definición es muy amplia y se incluyen en este grupo sustancias de naturaleza química y funciones biológicas muy diversas tales como grasas, ceras, esteroides, terpenos y fosfolípidos.

Los lípidos son constituyentes esenciales de todas las células de los seres vivos. En el organismo humano y en los animales superiores se encuentran en las membranas celulares, en el tejido nervioso, en el cerebro y formando el tejido adiposo.

Los lípidos de mayor interés desde el punto de vista de la alimentación humana o de sus aplicaciones industriales son las **grasas** y los **aceites** de origen animal o vegetal. Químicamente, las grasas y los aceites son triésteres del 1,2,3-propanotriol (glicerina) con ácidos carboxílicos de cadena larga (llamados por su origen ácidos grasos), y reciben el nombre de **glicéridos**. Los ácidos grasos naturales son ácidos de cadena lineal, con un número par de átomos de carbono y pueden ser saturados o no saturados.

Los glicéridos naturales son mixtos, es decir, resultan de la esterificación de la glicerina con tres ácidos grasos distintos, o dos iguales y uno diferente. La estructura general de un glicérido natural es la siguiente:



Las grasas y aceites, junto con las proteínas y los carbohidratos, constituyen uno de los principales componentes de la dieta humana y, dentro de ella, la principal fuente calórica.

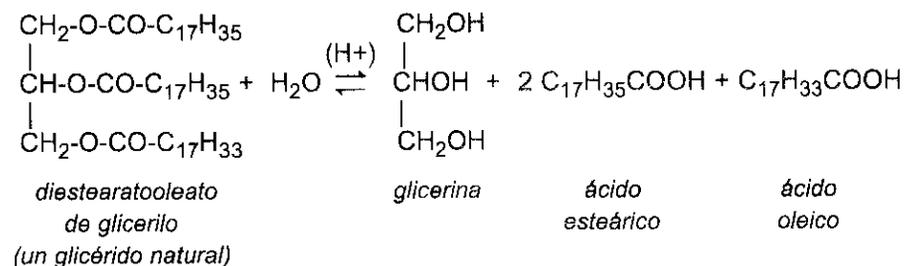
Los glicéridos que contienen ácidos grasos no saturados son líquidos (aceites) o sólidos de bajo punto de fusión. Mediante la hidrogenación se saturan las dobles ligaduras y el aceite se transforma en una grasa sólida. Este es el principio de la fabricación de las margarinas; en general la hidrogenación se regula hasta conseguir la margarina de la consistencia deseada, pues la saturación total de los dobles enlaces conduce a la obtención de productos de excesiva consistencia.

La denominación corriente de grasa o aceite se refiere simplemente a su estado físico. Las grasas animales, como la manteca, son sólidas a temperatura ambiente en tanto los aceites vegetales, como el aceite de maíz o el aceite de maní, son líquidos en las mismas condiciones. Por esta razón en general se suele hablar directamente de grasas al tratar las propiedades de estos compuestos. En la tabla siguiente se indican algunos ácidos grasos importantes obtenidos por hidrólisis de grasas y aceites naturales.

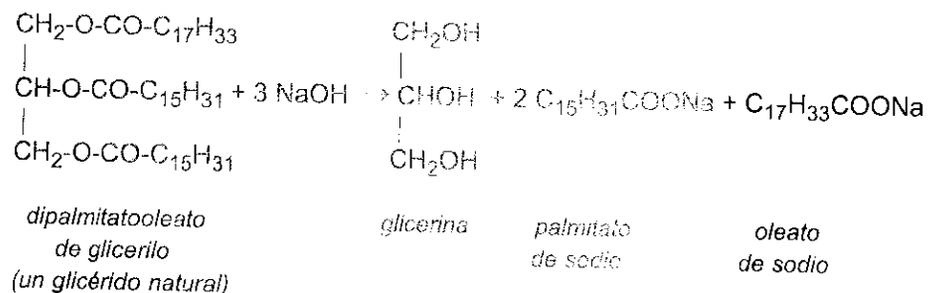
Nombre	Fórmula	Átomos de C	Posición del doble enlace	Fuente de origen
ácido butírico	C ₃ H ₇ COOH	4	no tiene	manteca
ácido caproico	C ₅ H ₁₁ COOH	6	no tiene	manteca
ácido caprílico	C ₇ H ₁₃ COOH	8	no tiene	aceite de coco
ácido cáprico	C ₉ H ₁₉ COOH	10	no tiene	aceite de palma
ácido laurico	C ₁₁ H ₂₃ COOH	12	no tiene	aceite de coco
ácido mirístico	C ₁₃ H ₂₇ COOH	14	no tiene	nuez moscada
ácido palmítico	C ₁₅ H ₃₁ COOH	16	no tiene	glicéridos animales y vegetales
ácido esteárico	C ₁₇ H ₃₅ COOH	18	no tiene	glicéridos animales y vegetales
ácido oleico	C ₁₇ H ₃₃ COOH	18	9	aceite de oliva
ácido linoleico	C ₁₇ H ₃₁ COOH	18	9,12	aceite de lino
ácido linolénico	C ₁₇ H ₂₉ COOH	18	9,12,15	aceite de lino

Tratando las grasas o aceites con una solución acuosa de un ácido fuerte se produce la hidrólisis ácida, obteniéndose glicerina y los ácidos grasos que esterificaban el alcohol.

Los aceites cuyos glicéridos tienen ácidos grasos con varios dobles enlaces, como el aceite de lino, tienen buenas propiedades secantes y extendidos sobre una superficie forman sobre ella una película dura. Se emplean en la fabricación de pinturas y barnices.



Por tratamiento de las grasas y aceites con hidróxido de sodio o de potasio (hidrólisis alcalina) se forma también glicerina y las sales sódicas o potásicas de los ácidos grasos.



La mezcla de sales sódicas o potásicas de los ácidos grasos son los jabones comunes. Su acción tensoactiva, en la que se basa su propiedad de facilitar el lavado, se debe a que en su estructura presentan un extremo polar, hidrofílico, constituido por el anión carboxilato y una larga cadena hidrocarbonada no polar, lipofílica o hidrofóbica. Las sales de calcio y magnesio de los ácidos grasos son insolubles en agua, por eso motivo los jabones no son aptos para el lavado con aguas duras, ricas en dichos iones.

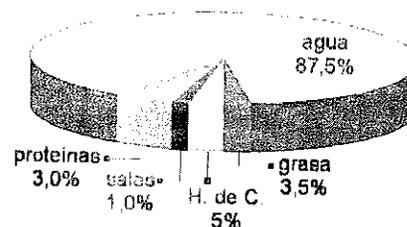
Las grasas y aceites son mezclas de glicéridos cuya composición y, por consiguiente, sus propiedades varían según su procedencia. Para controlar ciertas características se realizan ensayos estandarizados. Los más frecuentes son el Índice de Iodo, empleado para determinar el grado de insaturación de las cadenas de los ácidos grasos del glicérido, y el Índice de Saponificación, que da idea de la longitud de las cadenas de los ácidos presentes en la grasa.

LA QUIMICA Y LA VIDA

LA LECHE

La leche es la principal fuente de calcio, de proteínas y de vitaminas y por ello es fundamental en la alimentación del recién nacido y durante la infancia.

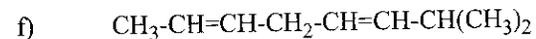
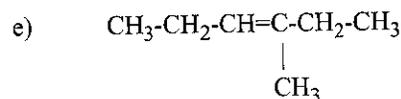
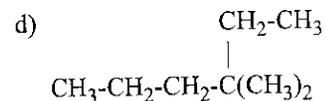
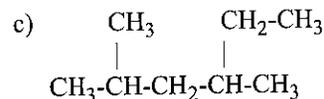
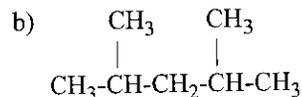
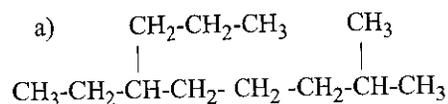
La leche es un sistema heterogéneo formado por glóbulos de grasa dispersos en un medio acuoso que contiene un hidrato de carbono (lactosa), proteínas (principalmente caseína, que es una proteína completa, y albúmina) y sales de calcio, fósforo, cloro, sodio, potasio y azufre. La leche fresca tiene un olor agradable y sabor dulce. La densidad de la leche de vaca oscila entre 1,028 y 1,035 g/cm³.



Composición centesimal promedio de la leche de vaca

EJERCICIOS

1_ Escribir el nombre de los siguientes compuestos:



2_ Escribir las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

a) 3-etil-4,4-dimetiloctano

d) 2-metil-1,3-pentadieno

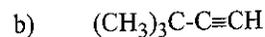
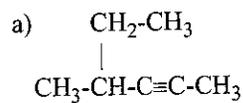
b) 2,2,5-trimetilhexano

e) 2,2,5-trimetil-3-hexeno

c) 3-propil-2-hepteno

f) 1,3,5-hexatrieno

3_ Nombrar los siguientes compuestos:



4_ Escribir la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

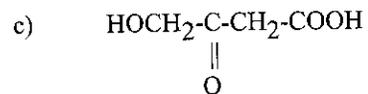
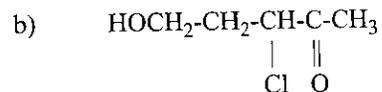
a) 3-etil-1-hexino

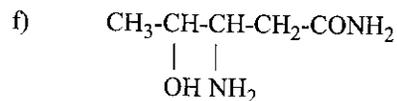
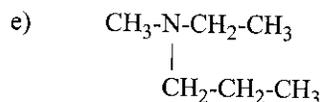
c) 2,5-hexanodiol

b) 2,2,5-trimetil-3-octino

d) 1,2,3-propanotriol

5_ Nombrar los siguientes compuestos:





6_ Escribir las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

- | | |
|------------------------------------|-------------------------|
| a) 1,4-dihidroxi-5-metilhexano | e) 3-hidroxihexanamida |
| b) 3-etil-4-metilpentanal | f) acetato de butilo |
| c) ácido-3-amino-4-metilpentanoico | g) formiato de propilo |
| d) 4-bromohexanal | h) propanoato de metilo |

7_ Escribir las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| a) 1,2,4-trimetilbenceno | d) o-diclorobenceno |
| b) ácido benzoico | e) metilbenceno (tolueno) |
| c) aminobenceno (anilina) | f) 3,5-dibromotolueno |

- 8_ a) Escribir y nombrar todos los isómeros de cadena de fórmula C_6H_{14} .
 b) Formular todos los isómeros de cadena de los alcoholes primarios de fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.
 c) Escribir las fórmulas y nombrar todos los alcoholes de fórmula $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

9_ Formular todos los isómeros de posición y de función que respondan a la fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

10_ Dados los siguientes pares de compuestos, indicar cuáles son isómeros y qué tipo de isomería presentan.

- a) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$
 b) $\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$
 c) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$
 d) $\text{CH}_3\text{-CHOH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$
 e) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CHOH-CH}_3$

11_ Escribir las fórmulas semidesarrolladas de compuestos quirales que respondan a las siguientes fórmulas moleculares:

- | | |
|--|---|
| a) un alqueno C_7H_{14} | d) un ácido carboxílico $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ |
| b) un alcohol $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ | e) una amina $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ |
| c) un derivado halogenado $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ | f) un éster $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ |

12_ ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan isomería geométrica? En los casos en que existan isómeros cis-trans escribir las fórmulas semidesarrolladas correspondientes.

- | | | |
|---------------------|----------------------------|--------------|
| a) 1,3,5-hexatrieno | b) 3-bromopropeno | c) 1-buteno |
| d) 3-hexeno | e) 1,2-diclorociclopenteno | f) 2-penteno |

13_ Escribir la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

- a) un isómero del 3,4-dicloro-3-hexeno que no presente isomería cis-trans.
 b) un alqueno de fórmula molecular C_8H_{16} que presente isomería cis-trans.
 c) un isómero de función del metil-propiléter.
 d) un isómero de cadena de la 2-pentanona.
 e) un isómero de posición del 3-metil-2-butanol.

14_ Comparar los valores de los puntos de ebullición para los siguientes compuestos de masa molar similar y explicar a qué se deben las diferencias

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
propano	44	-42
dimetiléter	46	-24,5
etanal	44	20
etanol	46	78,5

15_ Explicar a qué se deben las diferencias en los valores de los puntos de ebullición de los siguientes compuestos:

Nombre del compuesto	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
butano	58	0
propilamina	59	49
propanal	58	49
ácido acético	60	118
1-propanol	58	97

16_ Ordenar los siguientes compuestos según su solubilidad decreciente en agua:

- a) propano; propanol; 1,2,3-propanotriol b) 1-butanol; 1-heptanol; octano c) benceno, metanol, butanona

17_ En la Tabla siguiente se indican los valores de los puntos de ebullición y las solubilidades en agua de alcoholes y éteres isómeros. Explicar las diferencias en los puntos de ebullición y la similitud de sus solubilidades en agua.

Nombre del compuesto	Solubilidad (g/100 g agua)	Punto de ebullición (°C)
dimetiléter	muy soluble	-24,5
etanol	muy soluble	78,5
dicetiléter	7,8	34,5
1-butanol	8,3	118
dipropiléter	poco soluble	91
1-hexanol	0,6	156,6

18_ Explicar los valores de los puntos de ebullición y la solubilidad en agua de los siguientes alcoholes isómeros: 1-pentanol (P.Eb. 138 °C, poco soluble), 2-pentanol (P. Eb.118,9 °C, soluble) y 2-metil-2-butanol (P.Eb. 102 °C, muy soluble).

19_ En la tabla siguiente se muestran datos experimentales para algunas sustancias. Explicar a qué se deben las diferencias entre los puntos de ebullición de los pares de sustancias de cada fila, indicando todas las fuerzas intermoleculares que intervienen.

Sustancia	M(g/mol)	μ (D)	P. eb. (°C)	Sustancia	M(g/mol)	μ (D)	P. eb. (°C)
CH ₃ OH	32,0	1,80	65,0	H ₂ S	34,0	1,10	- 60,8
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	58,0	0,00	-0,50	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	44,0	0,00	-42,1
CH ₃ -O-CH ₃	46,0	1,20	-24,0	CH ₃ -CH ₂ OH	46,0	1,70	78,5

20_ Cada uno de los compuestos cuyas fórmulas moleculares son: C₃H₆O₂, C₇H₈, C₄H₁₀O, tiene sólo una de las siguientes características:

- i) es un hidrocarburo aromático; ii) es ópticamente activo; iii) es un isómero funcional de un ácido carboxílico.
- a) Indicar las fuerzas que actúan entre las moléculas del compuesto que tiene la característica ii).
- b) Escribir la fórmula semidesarrollada del compuesto que tiene la característica iii).
- c) Nombrar el compuesto que tiene la característica i).

21_ Dados los siguientes compuestos: CH₃-O-CH₂-CH₃, CH₃-CHOH-(CH₂)₅-CH₃ y octano:

- a) Formular un isómero del compuesto menos soluble en agua.
- b) Nombrar el compuesto que presenta mayor punto de ebullición y formular un isómero de cadena del mismo.
- c) Nombrar el compuesto de menor punto de ebullición y formular un isómero funcional del mismo.

22_ Cada uno de los siguientes compuestos: octano, CH₃-CH₂-CH₂-NH₂ y butanal presenta una de las siguientes características:

- i) $\mu \neq 0$ D y no presenta isómeros de posición; ii) $\mu = 0$ D y P.Eb.= 127° C; iii) $\mu \neq 0$ D y Punto de Ebullición = 49°C
- a) Dar el nombre del compuesto que presenta las características dadas en iii).
- b) Escribir la fórmula semidesarrollada del compuesto que presenta las características dadas en i).
- c) Escribir la fórmula semidesarrollada del compuesto que tiene las características dadas en ii).
- d) Formular un isómero de cadena de cada uno de los compuestos del enunciado.
- e) Formular un isómero quiral del compuesto de mayor masa molar.

23_ Dados los siguientes compuestos: (I) CH₃-(CH₂)₂-CH₂OH; (II) CH₃-CH(NH₂)-CH₂-CH₃; (III) CH₃-CH₂-CHOH-COOH; (IV) 5-metil-2-hexeno.

- a) Nombrar al compuesto III.
- b) Escribir la fórmula semidesarrollada de un isómero de IV que no presente isomería geométrica.
- c) Indicar cuál/cuáles presentan actividad óptica y señalar los carbonos que confieren quiralidad a la molécula.
- d) Escribir la fórmula de un isómero de función de I.

24_ Dados los siguientes compuestos:(I) HOCH₂-CH₂OH; (II) CH₃-CH₂-O-CH(CH₃)₂; (III) CH₃-CH₂-Cl; (IV) CH₃-CH₂-CH(CH₃)- CONH₂

- a) Nombrar al compuesto que posee un grupo amida.

- b) Escribir la fórmula semidesarrollada de un isómero estructural del compuesto II.
 c) Asignar a los compuestos I y III los siguientes puntos de ebullición: 12,3 °C y 198 °C.
 d) Escribir la fórmula semidesarrollada de un compuesto ópticamente activo de fórmula molecular $C_3H_8O_2$.
- 25_** Dados los siguientes compuestos: (I) $CH_3-CH_2-CH_2OH$; (II) 2-propanol; (III) $CH_3-CH(CH_3)-CO-CH_2CH_3$; (IV) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOCH_3$
 a) Nombrar al compuesto que posee un grupo carbonilo cetónico.
 b) Escribir la fórmula semidesarrollada del compuesto II
 c) Escribir la fórmula semidesarrollada de un isómero estructural del compuesto IV.
 d) Asignar a los compuestos I y II los siguientes puntos de ebullición: 82,4 °C y 97,4 °C.
 e) Escribir la fórmula semidesarrollada de un compuesto ópticamente activo de fórmula molecular C_4H_9Cl .
- 26_**
 a) Nombrar al siguiente compuesto: $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-COOH$.
 b) Escribir la fórmula semidesarrollada de un isómero del compuesto del ítem anterior que tenga un carbono quiral. Señalarlo con *.
 c) Nombrar el isómero de función del éster de menor número de átomos de carbono.
 d) Escribir la fórmula semidesarrollada de 3-etilpentanamida
 e) Justificar las diferencias en los puntos de ebullición de los siguientes sustancias:
 (I) $CH_3-(CH_2)_8-CH_3$ P.Eb. = 174 °C; (II) CH_3-CH_2OH P.Eb. = 78,5 °C; (III) $CH_3-CH_2-CH_3$ P.Eb. -42 °C.
- 27_**
 a) Nombrar un isómero de $CH_3-CH_2-CON(CH_3)_2$ que tenga mayor punto de ebullición.
 b) Escribir la fórmula semidesarrollada de una sal derivada del ácido butanoico.
 c) Dada la fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$ escribir la fórmula semidesarrollada de un compuesto que presente actividad óptica.
 d) Para el siguiente par de compuestos predecir cuál de ellos será más soluble en agua: $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ y $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$. Justificar teniendo en cuenta las fuerzas intermoleculares actuantes.
 e) Indicar a cuál de los siguientes grupos de sustancias pertenece el compuesto $CH_3-(CH_2)_{12}-COOCH_2-CHOH-CH_2OH$,
 i) ácidos nucleicos, ii) proteínas, iii) azúcares, iv) lípidos.
- 28_**
 a) Nombrar un isómero de $Cl-CH_2-CH_2-O-CH_3$ que tenga mayor punto de ebullición.
 b) Escribir la fórmula semidesarrollada de un éster derivado del ácido etanoico.
 c) Dada la fórmula molecular $C_4H_8O_2$ escribir la fórmula semidesarrollada de un compuesto que presente interacciones de hidrógeno entre sus moléculas.
 d) Para el siguiente par de compuestos predecir cuál de ellos será menos soluble en agua: $CH_3-(CH_2)_3-CO-CH_3$ y CH_3-CH_2OH . Justificar teniendo en cuenta la polaridad de las moléculas y las fuerzas intermoleculares actuantes.
 e) Indicar a cuál de los siguientes grupos de sustancias pertenece el compuesto $R-CH(NH_2)-CONH-CH_2-CONH-CH_2-COOH$,
 i) ácidos nucleicos, ii) proteínas, iii) azúcares, iv) lípidos.
- 29_**
 a) Escribir la fórmula condensada de un tri péptido formado a partir de dos moléculas de glicina (ácido aminoetanoico) y una molécula de alanina (ácido 2-aminopropanoico). Señalar la unión peptídica.
 b) ¿Puede formarse un tri péptido distinto?

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 1_ a) 6-etil-2-metilnonano; b) 2,4-dimetilpentano; c) 2,4-dimetilhexano;
d) 3,3-dimetilhexano; e) 3-metil-3-hexeno; f) 7-metil-2,5-octadieno.
- 2_ a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
b) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$
c) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
d) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$
e) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}=\text{CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$
f) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH-CH}=\text{CH}_2$
- 3_ a) 4-metil-2-hexeno; b) 3,3-dimetil-1-butino.
- 4_ a) $\text{CH}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
c) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$ d) $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$
- 5_ a) 4-hidroxi-2-metilbutanal; b) 3-cloro-5-hidroxi-2-pentanona;
c) ácido 3-ceto-4-hidroxibutanoico; d) 3-aminobutanoato de metilo;
e) N-etil-N-metilpropilamina; f) 3-amino-4-hidroxipentanamida.
- 6_ a) $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{O}$
c) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-COOH}$ d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Br})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{O}$
e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CONH}_2$ f) $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
g) $\text{HCOO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ h) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$
- 7_ b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$
c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$
e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$
- 8_ a) n-hexano: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$; 2-metilpentano: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$; 3-metilpentano: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$;
2,3-dimetilbutano: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$; 2,2-dimetilbutano: $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
b) 1-pentanol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$; 2-metil-1-butanol: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{OH}$;
3-metil-1-butanol: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$; 2,2-dimetilpropanol: $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OH}$
c) 1-butanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$; 2-butanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$; 2-metil-1-propanol: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{OH}$; terbutanol: $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.
- 9_ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$
- 10_ a) cadena; b) función; c) posición; d) cadena; e) son el mismo compuesto.
- 11_ a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$;
c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{Cl})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$;

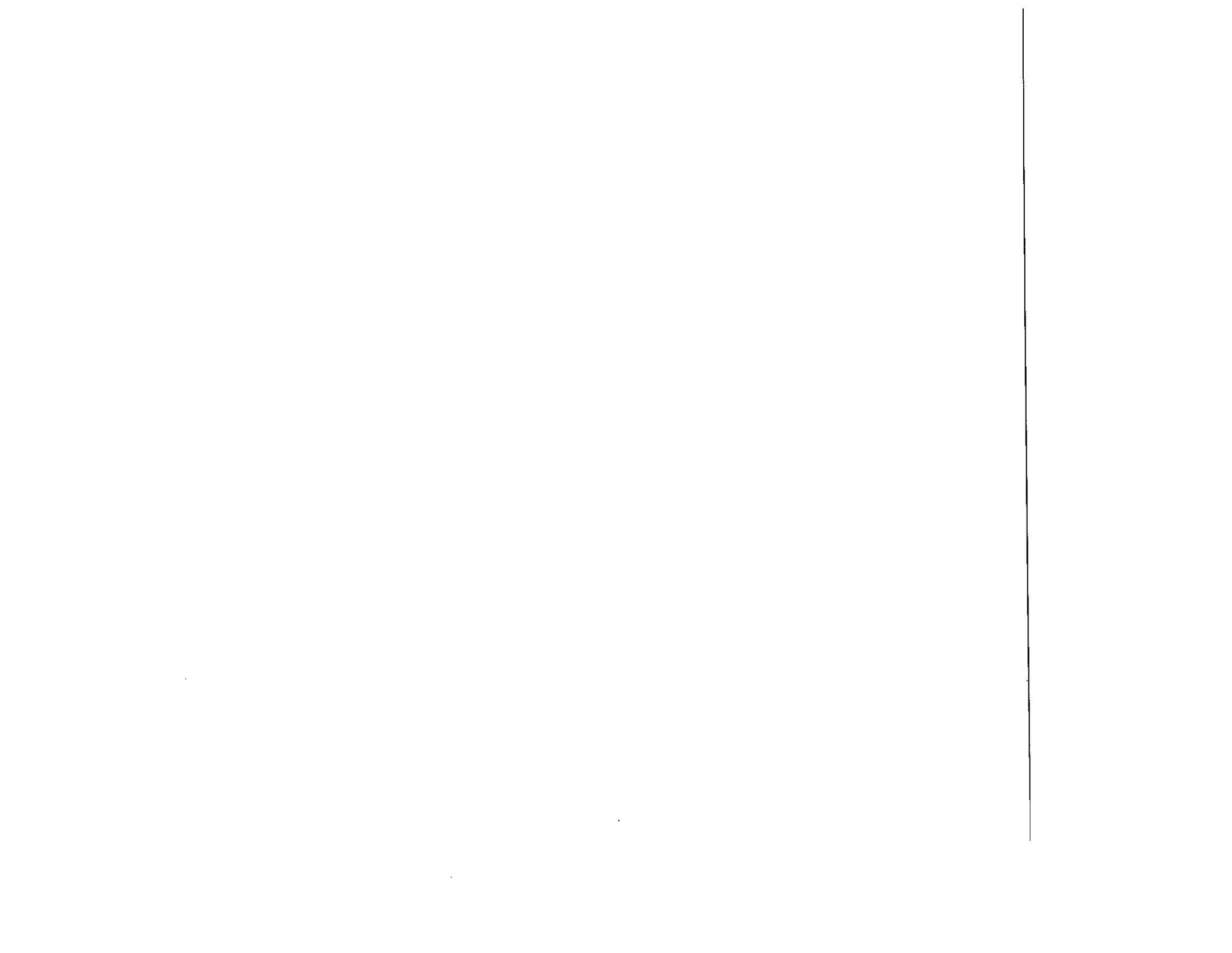
- 27_ a) Por ej.: pentanamida
b) Por ej.: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$
c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$
d) La solubilidad en agua de la propilamina es mayor.
h) iv) lípidos.
- 28_ a) Por ej.: 3-cloro-1-propanol
b) $\text{CH}_3\text{-COOCH}_3$
c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
d) La 2-hexanona es menos soluble en agua que el etanol.
e) ii) proteínas
- 29_ a) Puede formarse el tripéptido alanilglicilglicina
 $\text{H}_2\text{N-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-COOH}$
- b) Según cuál grupo amino reaccione con cuál grupo carboxilo pueden formarse tripéptidos distintos, por ejemplo el tripéptido glicilalanilglicina

APÉNDICE DEL CAPÍTULO 7

Solubilidad y puntos de ebullición de algunas sustancias orgánicas

Tipo de sustancia	Sustancia	Fórmula semidesarrollada	Masa molar (g/mol)	Solubilidad (g/100g agua)	P. de eb. (°C)
alcanos	metano	CH ₄	16,0	casi insoluble	-161
	etano	CH ₃ CH ₃	30,0	casi insoluble	- 88,6
	propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44,0	insoluble	- 42,1
	butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58,0	insoluble	- 0,50
	pentano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72,0	insoluble	36,1
	2-metil butano	CH ₃ (CH ₃)CHCH ₂ CH ₃	72,0	insoluble	28,1
	2,2 - dimetilpropano	(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	72,0	insoluble	9,50
alquenos	eteno	CH ₂ = CH ₂	28,0	25,6	-102
	propeno	CH ₃ CH = CH ₂	42,0	44,6	-47,7
alquinos	etino	CH ≡ CH	26,0	100	-75
	propino	CH ₃ C ≡ CH	40,0	poco soluble	-23,0
alcoholes	metanol	CH ₃ OH	32,0	total	65,0
	etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,0	total	78,5
	propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60,0	total	97,2
	2-propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	60,0	total	82,3
	1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74,0	8,30	118
	2-butanol	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	74,0	13,0	99,5
	2-metil-2-propanol	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₃	74,0	total	82,8
	2-metil-1-propanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74,0	9,50	108
éteres	dimetiléter	CH ₃ OCH ₃	46,0	muy soluble	-24,0
	etilmetiléter	CH ₃ CH ₂ OCH ₃	60,0	soluble	10,8
	dietiléter	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	74,0	7,80	35,6
aldehídos	metanal	CH ₂ O	30,0	soluble	-19,2
	etanal	CH ₃ CHO	44,0	total	20,8
	propanal	CH ₃ CH ₂ CHO	58,0	20,0	49,1
	butanal	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	72,0	3,70	75,0

Tipo de sustancia	Sustancia	Fórmula semidesarrollada	Masa molar (g/mol)	Solubilidad (g/100g agua)	P. de eb. (°C)
cetonas	propanona	CH ₃ COCH ₃	58,0	total	56,1
	butanona	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	72,0	35,3	79,6
	3-pentanona	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	86,0	4,70	102
ácidos	ácido metanoico	HCOOH	46,0	total	101
	ácido etanoico	CH ₃ COOH	60,0	total	119
	ácido propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	74,0	total	141
	ácido butanoico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	88,0	total	163
ésteres	metanoato de metilo	HCOOCH ₃	60,0	30,4	32,0
	etanoato de metilo	CH ₃ COOCH ₃	74,0	31,9	57,0
amidas	metanamida	HCONH ₂	45,0	total	211
	etanamida	CH ₃ CONH ₂	59,0	97,5	222
amina 1°	metilamina	CH ₃ NH ₂	31,0	total	-7,50
	etilamina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	45,0	total	17,0
	propilamina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	49,0	total	49,0
amina 2°	dimetilamina	(CH ₃) ₂ NH	45,0	muy soluble	7,00
amina 3°	trimetilamina	(CH ₃) ₃ N	59,0	muy soluble	3,00



8

EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES

1. INTRODUCCIÓN

Variables de Estado

2. TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

3. LEYES EMPÍRICAS DE LOS GASES

Relación Presión-Volumen (Ley de Boyle)

Relación Volumen-Temperatura (Ley de Charles)

Relación Volumen y número de moléculas (Ley de Avogadro)

La ecuación general del gas ideal

4. MEZCLA DE GASES

5. GASES REALES

La ecuación de Van der Waals

La ecuación virial

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos el comportamiento de las sustancias en estado gaseoso, sus propiedades y las leyes que las rigen.

En el capítulo 1 nos hemos referido a los tres estados de agregación de la materia: **sólido, líquido y gaseoso**. Una sustancia estará en estado sólido, líquido o gaseoso según las condiciones de presión y de temperatura en que se encuentre.

Los gases difieren sustancialmente de los sólidos y los líquidos porque no tienen forma definida ni volumen propio. Sus moléculas se mueven casi libremente y al azar ocupando todo el volumen que tengan disponible. Debido a este movimiento continuo los gases adoptan la forma y el volumen del recipiente que los contiene. Esta libertad de movimiento permite a las moléculas de un gas desplazarse fácilmente desde un lugar a otro. Por ello los gases tienen alta fluidez. El viento es un ejemplo de una masa de aire gaseoso fluyendo de un lugar a otro.

Algunos gases como el nitrógeno y el oxígeno del aire son esenciales para la vida, otros como el metano o el butano se utilizan como combustibles. El ozono es un gas que adquiere singular importancia en el filtrado de la radiación ultravioleta. Hay gases como el dióxido de carbono que son responsables del efecto invernadero. El cloro es un poderoso bactericida muy utilizado para desinfectar el agua de red.

Los gases pueden comprimirse y expandirse mientras que los líquidos y los sólidos no. Comprimiendo o enfriando un gas, éste puede pasar al estado líquido, como sucede con el gas licuado que contienen las garrafas de gas butano. Otra característica singular de los gases es su baja densidad, que indica que las moléculas de los gases están muy separadas entre sí.

La propiedad más notable de los gases es que todos se comportan de manera similar frente a cambios de temperatura y de presión, expandiéndose o comprimiéndose en valores determinados. Este comportamiento es muy diferente al de sólidos y líquidos en los que las propiedades de cada sustancia deben ser determinadas individualmente.

VARIABLES DE ESTADO

El estado de un gas puede ser descripto mediante sus propiedades macroscópicas, que son las que se pueden observar y medir, como la presión, el volumen o la temperatura. Estas variables, cuyos valores dependen solamente del estado del sistema, se denominan variables de estado. Para describir el estado de una determinada cantidad en moles (n) de un gas, es necesario conocer el volumen (V) que ocupa a una presión (P) y temperatura (T) determinadas. Como veremos más adelante, estas variables de estado están vinculadas entre sí.

• Presión

La presión (P) es una magnitud escalar cuya medida es igual al cociente entre el módulo de una fuerza (\vec{F}) aplicada perpendicularmente a una superficie y el área (A) sobre la que actúa:

$$P = \frac{|\vec{F}|}{A}$$

La unidad de la presión en el sistema internacional (SI) es el pascal (Pa):

$$[P] = \frac{[F]}{[A]} = \frac{N}{m^2} = Pa$$

Un pascal representa la presión correspondiente a una fuerza de 1 Newton aplicada sobre un área de 1 m².

A nivel molecular, la presión ejercida por un gas puede interpretarse como la fuerza que ejercen las moléculas del gas cuando chocan contra las paredes del recipiente, por unidad de área.

Presión atmosférica

La fuerza gravitatoria actúa sobre todas las moléculas de los componentes del aire de la atmósfera, empujándolas hacia la superficie de la Tierra. La presión que ejercen las moléculas gaseosas que componen el aire sobre la Tierra, es conocida como presión atmosférica.

La primera experiencia para medir la presión atmosférica fue realizada por Evangelista Torricelli, utilizando un aparato denominado barómetro. Éste consiste en un tubo de aproximadamente 1 m de longitud, que se llena con mercurio y se coloca invertido en una cubeta con mercurio. Se observa que la columna mercurial del tubo desciende hasta un nivel de 760 mm con respecto al nivel del mercurio contenido en la cubeta, independientemente del diámetro del tubo usado. Esto nos indica que la presión atmosférica que se ejerce sobre la superficie libre del mercurio de la cubeta equilibra la presión debida al peso de la columna de mercurio.

La unidad de presión atmosférica es la atmósfera (atm):

Una atmósfera es la presión que soporta una columna de 760 mm de mercurio a 0°C y a nivel del mar.

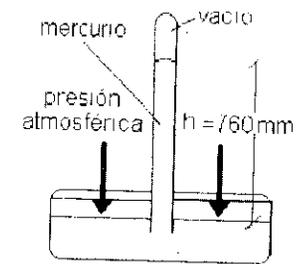
$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

Otra unidad muy utilizada para medir la presión es el milímetro de mercurio (mmHg), basada también en el barómetro de mercurio. Un mmHg se define como la presión ejercida por una columna de mercurio de 1 mm de altura.

La presión puede medirse en distintas unidades, como **pascal (Pa)**, **atmósferas (atm)**, o **milímetros de mercurio (mmHg)**.

unidad	símbolo	conversión al SI	equivalencias
pascal	Pa	1 Pa = 1 N/m ²	1 Pa = 7,50 × 10 ⁻³ mmHg
hecto-pascal	hPa	1 hPa = 100 Pa	1 hPa = 0,750 mmHg
atmósfera	atm	1 atm = 1,013 × 10 ⁵ Pa 1 atm = 1013 hPa	1 atm = 760 mmHg
milímetros de mercurio	mmHg	1 mmHg = 1,333 hPa	1 mmHg = 1,32 × 10 ⁻³ atm

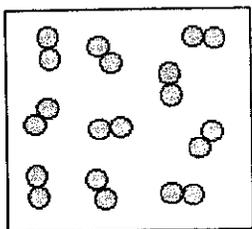
Cuando inflamamos un neumático aumenta la presión, que puede medirse con un manómetro. Los manómetros que miden la presión en los neumáticos no usan como unidad el pascal sino libra/pulgada².



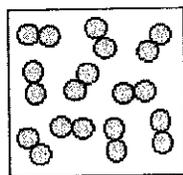
Barómetro de Torricelli

Los químicos usan más frecuentemente como unidad de presión atm o mmHg, debido a que expresado en pascuales el valor de la presión atmosférica resulta muy grande. Las equivalencias entre las unidades de presión más usadas son:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1013 \text{ hPa} \quad (1)$$



moléculas más alejadas



moléculas más juntas

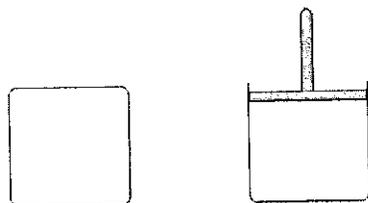
• Volumen

El volumen es el espacio ocupado por una porción limitada de materia. Como un gas no tiene volumen propio, su volumen es el del recipiente que lo contiene. La misma cantidad de gas puede ocupar recipientes de distintos tamaños. En un recipiente de mayor volumen las moléculas del gas están más dispersas, es decir, más alejadas entre sí, que en uno de menor volumen.

En una mezcla de gases, como el aire encerrado en un recinto, todos los gases que lo componen ocupan todo el volumen al mismo tiempo, dado que todos se mueven libremente dentro del recinto.

En los experimentos realizados con gases, éstos pueden colocarse en dos tipos de recipientes:

- recipiente rígido, cuyas paredes son indeformables y por lo tanto su volumen no cambia.
- recipiente de paredes flexibles o con tapa móvil cuyo volumen es variable.



Recipiente rígido Recipiente con tapa móvil

• Temperatura

Podemos decir que la temperatura es una medida del estado térmico de una sustancia. Desde el punto de vista molecular, la temperatura está relacionada con el movimiento de las moléculas del gas. A mayor temperatura aumenta el movimiento de las moléculas de un gas y se incrementa el número y la intensidad de los choques con las paredes del recipiente. En consecuencia, en un recipiente rígido, aumenta la presión ejercida por el gas.

Las escalas cuantitativas creadas para medir la temperatura se basan en alguna propiedad de la materia que varíe con la temperatura y que pueda medirse fácilmente, como por ejemplo el volumen.

El instrumento utilizado para medir la temperatura se denomina termómetro. El más utilizado consiste en un tubo de vidrio graduado con un bulbo o depósito, en cuyo interior se coloca un líquido como mercurio o alcohol, cuyo nivel cambia con la temperatura. Para medir la temperatura con un termómetro, es necesario definir una escala graduada, tomando dos puntos de referencia arbitrarios, o puntos fijos, de la escala.

Anders Celsius propuso a principios del siglo XVII, una escala centígrada en la que el

valor 0 corresponde al punto de fusión normal del hielo y el 100 al punto de ebullición normal del agua. La distancia entre estas dos marcas se divide en 100 partes iguales, que se numeran de 0 a 100. El intervalo comprendido entre dos divisiones consecutivas se denomina grado centígrado o grado Celsius ($^{\circ}\text{C}$). La escala puede prolongarse por debajo de cero (temperaturas negativas) y por encima de cien.

La experiencia muestra que es imposible alcanzar temperaturas inferiores a -273°C . Este límite inferior constituye el 0 (cero) absoluto y da origen a una nueva escala de temperaturas, propuesta por Lord Kelvin en 1848, que se conoce como escala absoluta o escala Kelvin (K).

El valor -273°C corresponde a 0 K; el valor del punto de fusión del hielo (0°C) es 273 K y el correspondiente al punto de ebullición del agua (100°C) es 373 K.

Para expresar en Kelvin una temperatura dada en $^{\circ}\text{C}$, sólo hay que sumarle el número 273 a la temperatura centígrada. Es decir:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 \quad (2)$$

Ejemplo 9.1

Expresar la temperatura de una muestra de alcohol etílico que se encuentra a 223 K, en grados Celsius. ¿En qué estado se halla el alcohol a esa temperatura, sabiendo que su punto de fusión es -110°C ?

Resolución

Para obtener la temperatura en $^{\circ}\text{C}$, despejamos de la ecuación (2):

$$t^{\circ}\text{C} = T(\text{K}) - 273 = (223 - 273)^{\circ}\text{C} = -50^{\circ}\text{C}$$

A esta temperatura el alcohol se halla en estado líquido, ya que congela a -110°C .

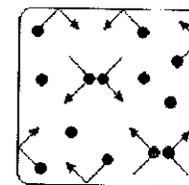
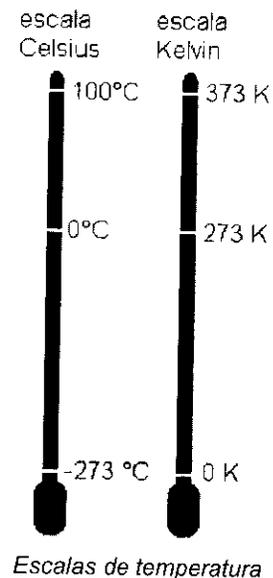
2. TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

Las propiedades tales como temperatura, presión o volumen son conocidas como propiedades macroscópicas de la materia. Hay una estrecha relación entre la descripción molecular de un gas y sus propiedades macroscópicas.

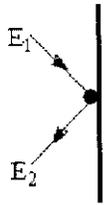
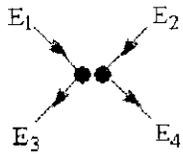
Las propiedades macroscópicas de un gas sugieren que sus moléculas se comportan independientemente unas de otras. Así, la facilidad con que los gases se comprimen nos indica que la distancia entre sus moléculas es muy grande comparada con sus tamaños. Además los gases se expanden rápidamente lo que sugiere la ausencia de grandes fuerzas de atracción entre las moléculas.

El modelo que explica teóricamente a nivel molecular las propiedades de los gases es la **teoría cinética de los gases**, que se basa en los siguientes postulados:

- Un gas está constituido por un gran número de moléculas que se mueven al azar chocando entre sí y con las paredes del recipiente que lo contiene.
- No se ejercen fuerzas de atracción ni de repulsión entre las moléculas del gas, por lo cual pueden moverse libremente en forma independiente.



Movimiento al azar de las moléculas de un gas



Choque elástico entre moléculas y contra la pared del recipiente

- El volumen ocupado por las moléculas del gas es despreciable comparado con el volumen del recipiente que lo contiene. Esto significa que el volumen de las moléculas es tan pequeño que pueden considerarse puntuales.

- Las moléculas se mueven continuamente al azar y en línea recta chocando entre sí y con las paredes del recipiente. Estos choques son perfectamente elásticos, lo que significa que cuando chocan las moléculas cambian su dirección pero la energía cinética total se conserva. En otras palabras, no se pierde energía por choque.

- La energía cinética media de las moléculas del gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta, $\bar{E}_c = k T$.

Cada molécula posee una energía cinética, que es el producto de su masa por el cuadrado de su velocidad: $E_c = \frac{1}{2} m \times v^2$. En un instante dado, las moléculas tienen velocidades diferentes y por lo tanto distintas energías cinéticas. La energía cinética media (\bar{E}_c) es el promedio de las energías cinéticas de todas las moléculas.

En rigor esta teoría se aplica estrictamente sólo a la sustancia gaseosa hipotética denominada gas ideal. Sin embargo, podemos aplicarla con buena aproximación a los gases reales en condiciones de bajas presiones y temperaturas relativamente altas. Un gas ideal puede ser caracterizado en términos de sus parámetros moleculares y de acuerdo con la teoría cinética, de la siguiente manera:

En un gas ideal tanto el volumen ocupado por sus moléculas como las fuerzas de atracción entre ellas son despreciables y no tienen efecto sobre el comportamiento del gas.

De acuerdo con este modelo, la mayor parte del volumen ocupado por un gas es un espacio vacío, en el cual se encuentran millones de partículas que se mueven rápidamente al azar, ocupando todo el espacio que pueden recorrer. Esta es la principal característica que distingue los gases de los líquidos y los sólidos, en los cuales las moléculas están constantemente en contacto unas con otras. Este modelo sencillo permite explicar las propiedades de los gases que describimos a continuación:

- La gran compresibilidad de los gases se explica porque la compresión implica una disminución de la distancia intermolecular promedio.
- La expansión espontánea de los gases hasta ocupar todo el volumen disponible indica que no hay grandes fuerzas de atracción entre sus moléculas.
- El movimiento browniano pone de manifiesto que las moléculas de gas están en continuo movimiento.
- La presión ejercida por un gas se debe a los choques de las moléculas contra las paredes del



Cap. 1

recipiente que lo contiene. La frecuencia de estos choques depende del número de moléculas que hay por unidad de volumen, es decir, de la densidad del gas. Cuanto menor es la densidad de un gas menor es la frecuencia de los choques y menor la presión.

3. LEYES EMPÍRICAS DE LOS GASES

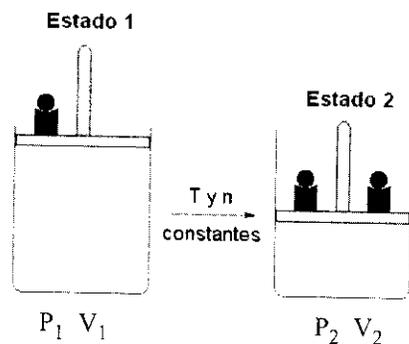
El comportamiento de los gases es más sencillo de predecir que el de los sólidos y líquidos. Esto se debe a que las moléculas que componen el gas, a diferencia de sólidos y líquidos, están muy alejadas unas de otras y son relativamente independientes.

A continuación veremos el resultado de numerosas experiencias que se traducen en leyes que rigen el comportamiento de los gases.

Relación Presión-Volumen (Ley de Boyle)

Robert Boyle descubrió en 1662 que cuando una cantidad fija de gas mantenida a temperatura constante se somete a diferentes presiones, el volumen ocupado por el gas varía en forma inversa a la presión aplicada.

Este hecho puede visualizarse en el siguiente esquema, para una cantidad n de gas mantenida a una temperatura constante T , que pasa de un Estado 1 caracterizado por (V_1, P_1, T) a un Estado 2, caracterizado por (V_2, P_2, T) , en el que se duplicó la presión:



Si efectuamos el producto $P \times V$ para el gas en ambos estados, obtenemos:

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 = 2 P_1 \times \frac{1}{2} V_1$$

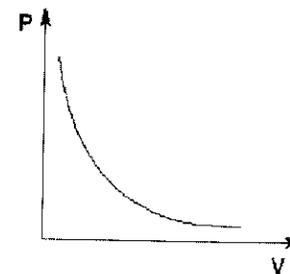
En general, si efectuamos el producto $P \times V$ para n y T constantes, es:

$$(P \times V)_{n,T} = k(n,T)$$

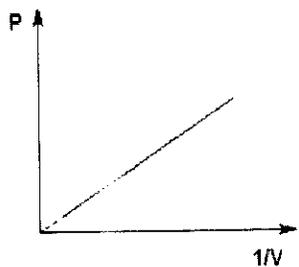
Donde la constante k depende de la cantidad n de gas y de la temperatura T a la que se produjo la transformación.

Representación esquemática de la ley de Boyle

Al duplicar la presión del gas que se halla en el Estado 1, manteniendo la cantidad del gas y la temperatura constantes, el volumen disminuye a la mitad.



Representación de P vs. V , para n y T constantes



Representación de P vs. $1/V$, para n y T constantes

Ley de Boyle: Para una cantidad fija de gas (n) mantenida a temperatura constante (T), el producto de la presión y el volumen que ocupa es constante.

Esto significa que, para T y n constantes, la presión y el volumen son inversamente proporcionales:

$$P = \frac{k}{V}$$

La representación gráfica de la presión P en función del volumen V es una hipérbola equilátera. Como la curva obtenida un punto de igual temperatura se conoce como **isoterma**.

La representación de P en función de $1/V$ es una recta cuya pendiente es k que, si se extrapolaba, pasa por el origen. La extrapolación debe hacerse ya que $1/V$ no puede ser cero.

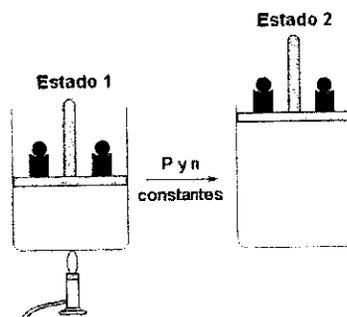
Relación Volumen-Temperatura (Ley de Charles)

Es un hecho experimental que cuando una cantidad de gas mantenido a presión constante se calienta, expande su volumen.

El primer estudio cuantitativo de la variación que experimenta el volumen de un gas con la temperatura fue realizado por J. Charles en 1787 y verificado por Gay Lussac en 1802.

Representación esquemática de la ley de Charles

Al calentar cierta cantidad del gas que se halla en el Estado 1, manteniendo la presión constante, el volumen aumenta.

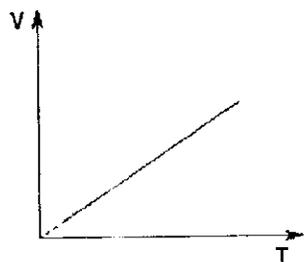


Al aumentar la temperatura de una cantidad n de gas mantenida a presión constante, la experiencia indica que el volumen aumenta proporcionalmente a la temperatura absoluta. Por lo tanto escribimos:

$$V_{n,P} = k(n,P) T$$

Donde la constante k depende de la cantidad de gas y de la presión P a la que se produjo la transformación.

Ley de Charles: El volumen que ocupa una cantidad fija de gas mantenida a presión constante, es directamente proporcional a su temperatura absoluta.



Representación de V vs. T , para n y P constantes

La representación gráfica del volumen V en función de la temperatura absoluta T es una recta cuya pendiente es k , que si se extrapola pasa por el origen. La extrapolación debe hacerse debido a que no puede alcanzarse la temperatura de cero Kelvin.

Relación Volumen y Número de moléculas (Ley de Avogadro)

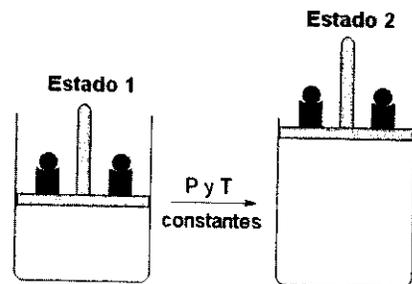
En 1811, el físico italiano Amedeo Avogadro estableció que si se tienen dos recipientes de igual volumen en iguales condiciones de presión y temperatura, aunque los gases sean distintos, ambos recipientes contienen el mismo número de moléculas.

Ley de Avogadro: *Volúmenes iguales de gases distintos medidos en iguales condiciones de presión y temperatura, contienen igual número de moléculas.*

Este enunciado se conoce también como hipótesis de Avogadro.

Como el número de moléculas y los moles de moléculas son directamente proporcionales, de esta hipótesis se deduce que si el volumen de un mol de gas es V , el de dos moles, en iguales condiciones de P y T , será $2V$ y el de n moles nV .

En el esquema siguiente se muestra que si se duplica el número de moléculas de gas a P y T constantes, el volumen aumenta al doble.



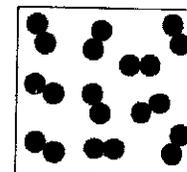
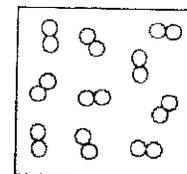
A presión y temperatura constantes el volumen de un gas es directamente proporcional a su cantidad.

$$V_{P,T} = k(P,T) n$$

Donde la constante k depende de la presión P y de la temperatura T .

El volumen de un gas mantenido a presión y temperatura constantes es directamente proporcional a la cantidad del gas.

La teoría cinética de los gases permite explicar las leyes empíricas de los gases:



El mismo número de moléculas de dos gases distintos en las mismas condiciones de P y T , ocupa igual volumen

- **Ley de Boyle:** Al disminuir el volumen del recipiente a temperatura constante, las moléculas tienen menos espacio para moverse, por lo que aumenta el número de choques contra las paredes aumentando la presión.
- **Ley de Charles:** Al aumentar la temperatura a presión constante, aumenta la agitación térmica; las moléculas chocan con mayor frecuencia contra las paredes del recipiente, lo que se traduce en un aumento del volumen.
- **Ley de Dalton:** En una mezcla de gases, las moléculas de cada gas chocan independientemente contra las paredes del recipiente, ejerciendo su propia presión parcial.

La ecuación general del gas ideal

Si los valores de las variables de estado P , V y T , y la cantidad n de un gas son conocidos, decimos que el gas se halla en un estado determinado. Estas variables no son independientes entre sí sino que es posible vincularlas en una única ecuación conocida como la ecuación general del gas ideal.

Combinando adecuadamente las leyes de Boyle, Charles y Avogadro, podemos obtener una expresión general que vincule a las variables de estado para cualquier sustancia gaseosa.

- Según ley de Boyle: $V = k_1 / P$ (T y n constantes)
- Según ley de Charles $V = k_2 T$ (P y n constantes)
- Según ley de Avogadro $V = k_3 n$ (P y T constantes)

Luego : $V = k n T / P$

Si denominamos R a la constante de proporcionalidad es: $V = R n T / P$, o bien:

$$\boxed{PV = nRT} \quad (3)$$

R es una constante universal que es independiente de la naturaleza del gas.

Si en la ecuación (3) la presión P se expresa en atm, el volumen V en dm^3 , la temperatura T en K y la cantidad en moles el valor de R es:

$$R = 0,082 \text{ atm dm}^3 / \text{K mol}$$

Este valor depende de las unidades utilizadas, pero no de las condiciones experimentales. El valor de R expresado en unidades del sistema internacional es:

$$R = 8,31 \text{ julio/K mol}$$

En general, los gases no cumplen esta ecuación en cualquier condición de P y T , sino que sólo lo hacen a presiones bajas y a temperaturas relativamente altas. Por esta razón, esta ecuación se denomina ecuación general del gas ideal, debido a que sólo se cumple exactamente para una sustancia gaseosa "ideal".

En todas las expresiones correspondientes a gases debe utilizarse la temperatura absoluta T medida en Kelvin (K).

Un gas ideal es una sustancia gaseosa cuyo comportamiento obedece estrictamente la ecuación general del gas ideal bajo cualquier condición de presión y temperatura

GAS IDEAL

De la ecuación (3) es : $\frac{PV}{T} = nR$

Si se produce la transformación de un gas ideal desde un estado 1 a un estado 2, sin que cambie la cantidad de gas, el producto nR es constante y por lo tanto podemos escribir:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (4)$$

Esta ecuación nos permite calcular cualquiera de las variables en un estado determinado, conocidas las demás, si la cantidad de gas no cambia.

Ejemplo 9.2

Una muestra de 1,56 g de un gas ideal ocupa un volumen de 1,00 L a 27,0°C y 912 mmHg.

Calcular:

- la masa molar del gas.
- a qué temperatura ocupará un volumen de 2,00 L a 0,750 atm.
- el volumen que ocupa a 273 K y 1,00 atm.

Resolución

Datos

m gas = 1,56 g
 V = 1,00 L
 T = (27,0 + 273) K = 300 K
 P = 912/760 atm = 1,20 atm

Incógnitas

- M
- T
- V

a) Como la masa molar está relacionada con la cantidad (n), despejamos ésta de la ecuación (3) y obtenemos:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Reemplazando por los datos del problema en las unidades correspondientes:

$$n = \frac{1,20 \text{ atm} \times 1,00 \text{ dm}^3}{(0,082 \text{ atm dm}^3/\text{K mol}) 300 \text{ K}} = 0,0488 \text{ mol}$$

Teniendo en cuenta que $n = m/M$, es $M = m/n$, y:

$$M = 1,56 \text{ g}/0,0488 \text{ mol} = 32,0 \text{ g/mol}$$

$$\mathbf{M = 32,0 \text{ g/mol}}$$

b) Para calcular esta temperatura es conveniente aplicar la ecuación (4).

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

Con $P_1 = 1,20 \text{ atm}$, $V_1 = 1,00 \text{ L}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $V_2 = 2,00 \text{ L}$ y $P_2 = 0,750 \text{ atm}$.
Si despejamos T_2 y reemplazamos por los valores dados, obtenemos:

$$T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1} = \frac{0,750 \text{ atm} \times 2,00 \text{ L} \times 300 \text{ K}}{1,20 \text{ atm} \times 1,00 \text{ L}} = 375 \text{ K}$$

$$T_2 = (375 - 273) \text{ }^\circ\text{C} = 102^\circ\text{C}$$

c) De la ecuación (4) despejamos V_2 y obtenemos:

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

con $P_1 = 1,20 \text{ atm}$, $V_1 = 1,00 \text{ L}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 273 \text{ K}$ y $P_2 = 1,00 \text{ atm}$.
Reemplazando por dichos valores resulta:

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{1,20 \text{ atm} \times 1,00 \text{ L} \times 273 \text{ K}}{300 \text{ K} \times 1,00 \text{ atm}} = 1,092 \text{ L}$$

$$V_2 = 1,092 \text{ L}$$

Densidad de un gas

La densidad de un gas (ρ) puede calcularse efectuando el cociente entre la masa del gas (m) el volumen del recipiente (V_R) que lo contiene.

$$\rho = \frac{m}{V_R} \quad (5)$$

La unidad de densidad más frecuentemente utilizada para gases es g/dm^3 .

A partir de la ecuación general del gas ideal se puede obtener una expresión para calcular la densidad de un gas, conocidas las condiciones de presión y de temperatura. Sabiendo que la cantidad en moles de una sustancia de masa molar M puede calcularse mediante la expresión: $n = m/M$, si reemplazamos en la ecuación general del gas ideal (3), obtenemos:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \text{y} \quad PM = \frac{m}{V} RT \quad \text{Luego:} \quad \boxed{\rho = \frac{PM}{RT}} \quad (6)$$

La densidad de un gas depende de las condiciones de presión y temperatura en que se mide

Si el gas se halla en un recipiente rígido, como el volumen es constante y $\rho = m/V$, si la masa no varía la densidad no cambia aunque se modifique la temperatura.

La ecuación anterior es válida si nuestro sistema está formado por un único gas. Para calcular la densidad de una mezcla gaseosa empleamos:

$$\rho_{mezcla} = \frac{\text{masa mezcla}}{V_{mezcla}} \quad (7)$$

Ejemplo 9.3

Calcular la densidad del oxígeno a 25,0°C y 0,750 atm.

Resolución

Como no conocemos ni la masa de gas ni el volumen que ocupa, para calcular su densidad aplicamos la ecuación (6), sabiendo que la masa molar del oxígeno es 32,0 g/mol:

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{0,750 \text{ atm} \times 32,0 \text{ g/mol}}{(0,082 \text{ atm dm}^3/\text{Kmol}) 298 \text{ K}} = 0,982 \text{ g/dm}^3$$

$$\rho = 0,982 \text{ g/dm}^3$$

Ejemplo 9.4

Un recipiente rígido de 500 cm³ contiene 0,573 g de una sustancia gaseosa a 760 mmHg y 25,0°C.

- Calcular la densidad del gas en esas condiciones de presión y temperatura.
- Indicar qué ocurre con el valor de la densidad del gas si se aumenta la temperatura hasta duplicar el valor inicial.
- Determinar la masa molar del gas.

Resolución

Datos

m gas = 0,573 g
V = 0,500 dm³
T = (25,0 + 273) K = 298 K

Incógnitas

- ρ
- ρ
- M

- Para calcular la densidad del gas, como conocemos la masa y el volumen que ocupa en las condiciones de presión y temperatura dadas, aplicamos la ecuación (5):

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{0,573 \text{ g}}{0,500 \text{ dm}^3} = 1,146 \text{ g/dm}^3$$

- Como el gas se encuentra en un recipiente rígido, al aumentar la temperatura el volumen no cambia y como tampoco se modificó la masa del gas, la densidad que es el cociente entre estas dos variables, permanece constante.

c) Una manera directa de calcular la masa molar de un gas es mediante la ecuación (3) en la que reemplazamos n por m/M :

$$PV = \frac{m}{M} RT, \text{ de donde } M = \frac{mRT}{PV}$$

Si reemplazamos en esta ecuación los datos del problema obtenemos:

$$M = \frac{0,573 \text{ g} \times 0,082 \text{ atm dm}^3 \times 298 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 0,500 \text{ dm}^3 \text{ K mol}} = 28,0 \text{ g/mol}$$

$$M = 28,0 \text{ g/mol}$$

Volumen molar

Para expresar el volumen molar de una sustancia gaseosa debemos indicar las condiciones de presión y temperatura.

Para las sustancias gaseosas, el valor del volumen molar (V_m) a 0°C y 1 atm se puede calcular fácilmente mediante la ecuación general del gas ideal, despejando de (3):

$$V_m = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm dm}^3 \times 273 \text{ K}}{\text{K mol} \times 1 \text{ atm}} = 22,4 \text{ dm}^3$$

De acuerdo con la ley de Avogadro, en iguales condiciones de presión y temperatura, un mol de moléculas de cualquier sustancia gaseosa ocupa el mismo volumen. Por consiguiente, el V_m es el mismo para cualquier gas ideal, en las mismas condiciones de P y T .

En la Tabla 9.1 se muestran datos de volumen molar y densidad de tres gases, medidos a 0°C y 1 atm .

	amoníaco (NH_3)	nitrógeno (N_2)	oxígeno (O_2)
T y P	0°C y 1 atm	0°C y 1 atm	0°C y 1 atm
masa molar	$17,0 \text{ g/mol}$	$28,0 \text{ g/mol}$	$32,0 \text{ g/mol}$
volumen molar	$22,4 \text{ dm}^3$	$22,4 \text{ dm}^3$	$22,4 \text{ dm}^3$
densidad	$0,759 \text{ g/dm}^3$	$1,25 \text{ g/dm}^3$	$1,43 \text{ g/dm}^3$

Tabla 9.1: Volumen molar y densidad de los gases NH_3 , N_2 y O_2

Como podemos observar el volumen molar es el mismo para los tres gases, mientras que la densidad aumenta con la masa molar del gas.



Cap. 2



EL EFECTO INVERNADERO

Frecuentemente hemos oído hablar del efecto invernadero, como un fenómeno que tiene que ver con el aumento de la temperatura terrestre. Pero, en primer lugar ¿sabemos realmente qué es un invernadero?

Un invernadero es un lugar cerrado con paneles de material transparente como vidrio o polietileno, donde se colocan las plantas para protegerlas del frío invernal. El material transparente deja pasar la luz visible proveniente del sol, calentando los objetos del interior que son esencialmente plantas. Las plantas absorben el calor del sol y luego lo ceden en forma de radiación infrarroja. Al cabo de cierto tiempo se alcanza el equilibrio térmico, a mayor temperatura que los objetos situados al aire libre. Esto se debe a que sólo una pequeña parte de la radiación infrarroja que emiten los objetos del interior del invernadero, logra atravesar el cristal de vidrio. El resto de la radiación se va acumulando en el interior elevando la temperatura del ambiente. Este fenómeno por el cual la acumulación de radiación infrarroja aumenta la temperatura del interior del recinto, se conoce como efecto invernadero.

¿Tendrá que ver esto con la temperatura de la Tierra? Nuestro planeta recibe la radiación proveniente del sol, de la cual una buena



un invernadero

parte es absorbida por la tierra y los océanos. La mayor parte de esa energía absorbida es emitida por la tierra como radiación infrarroja. Algunos de los gases presentes en la atmósfera, como el vapor de agua, el metano y especialmente el dióxido de carbono, denominados gases de invernadero, absorben este tipo de radiación. En otras palabras, estos gases actúan como el cristal del invernadero, impidiendo que gran parte de la radiación infrarroja emitida abandone la superficie de la Tierra.

La acumulación de CO_2 en la atmósfera es debida principalmente al consumo de combustibles fósiles (petróleo y carbón) que utilizan diariamente autos, aviones y plantas industriales. Es por ello que resulta imperioso limitar las emisiones de CO_2 a la atmósfera. El proceso de reemplazo de combustibles requiere un enorme esfuerzo de investigación y desarrollo.

Gases de invernadero

Vapor de agua: Es un componente natural del aire y se produce por los procesos de evaporación del agua líquida.

Metano: Se produce por la descomposición anaeróbica de ciertas plantas y algas en aguas estancadas y en pantanos.

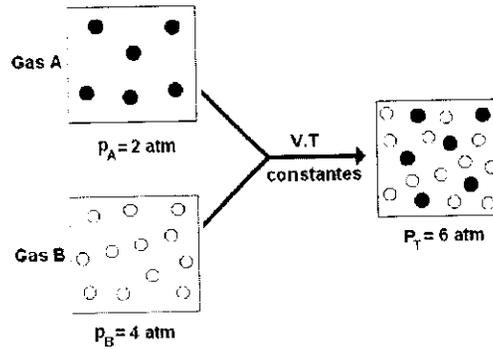
Dióxido de carbono: Es un componente natural del aire. Es producido por la respiración y por los procesos de combustión de materiales orgánicos.

4. MEZCLAS DE GASES

Las moléculas de un gas ideal se mueven independientemente unas de otras. Esto significa que en una mezcla de gases que se comporta idealmente, podemos esperar que cada gas que compone la mezcla ejerza presión independientemente de la presencia de los demás gases.

Supongamos que disponemos de dos recipientes idénticos, que contienen distintas cantidades de dos gases A y B, a la misma temperatura; el gas A ejerce una presión de 2 atm y el B una presión de 4 atm.

Si mezclamos ambos gases en un tercer recipiente de igual volumen que los anteriores y a la misma temperatura, la presión ejercida por la mezcla es de 6 atm. A continuación se muestra un esquema submicroscópico:



De esta experiencia podemos concluir que:

- Cada gas ejerce en la mezcla una presión igual a la que ejercería si ocupara el mismo volumen que la mezcla a la misma temperatura. La presión que ejerce cada gas en la mezcla (p_A y p_B) se conoce como **presión parcial del gas**:

$$p_A = n_A \frac{RT}{V} \quad p_B = n_B \frac{RT}{V}$$

- La presión total (P_T) ejercida por la mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de los gases en la mezcla (**ley de Dalton**):

$$P_T = p_A + p_B$$

Generalizando este resultado para una mezcla de A,B,C,...N componentes gaseosos es:

$$P_T = p_A + p_B + p_C + \dots + p_N$$

Esta es la expresión matemática de la ley de las presiones parciales de Dalton.

Si V es el volumen ocupado por la mezcla de gases a la temperatura T, para cada gas se verifica:

$$p_A V = n_A RT \quad p_B V = n_B RT \quad \dots \quad p_N V = n_N RT$$

Si sumamos miembro a miembro las ecuaciones anteriores y sacamos factor común, obtenemos:

$$(p_A + p_B + p_C + \dots + p_N) V = (n_A + n_B + n_C + \dots + n_N) RT, \text{ es decir:}$$

$$P_T V = n_T RT \quad (8)$$

Esta es la ecuación general para una mezcla de gases ideales.

Para un componente cualquiera "i" de una mezcla gaseosa es: $p_i V = n_i RT$
Si efectuamos el cociente entre esta ecuación y la ecuación (8) obtenemos:

PRESIÓN PARCIAL DE UN GAS

$$\frac{p_i V}{P_T V} = \frac{n_i RT}{n_T RT}, \text{ de donde } \frac{p_i}{P_T} = \frac{n_i}{n_T}$$

El cociente n_i/n_T se denomina fracción molar del gas i en la mezcla (x_i), con la cual resulta:

$$p_i = x_i P_T \quad (9)$$

Esta ecuación nos permite calcular la presión parcial p_i de un gas en una mezcla gaseosa, conociendo su fracción molar y la presión total.

Ejemplo 9.5

Un recipiente rígido de $3,50 \text{ dm}^3$ contiene CO_2 (g) a $30,0^\circ\text{C}$ y 1900 mmHg . Se agregan $28,2 \text{ g}$ de un gas de fórmula XO_3 , manteniendo la temperatura, y se observa que la presión aumenta a $5,00 \text{ atm}$. Calcular:

- la cantidad de gas que hay en el sistema final.
- la presión parcial que ejerce el gas XO_3 en la mezcla.
- la masa molar del gas XO_3 .
- la densidad de la mezcla en las condiciones finales.

Explicar qué ocurre con la presión parcial de CO_2 si se agrega a la mezcla $1,00 \text{ mol}$ de helio a la misma temperatura. Dato $M_{(\text{CO}_2)} = 44 \text{ g/mol}$

Resolución

- Como tenemos todos los datos, podemos calcular la cantidad de gas en la mezcla, despejando n_T de la ecuación general para una mezcla de gases (8):

$$n_T = \frac{P_T V}{RT} = \frac{5 \text{ atm} \times 3,50 \text{ dm}^3 \text{ K mol}}{0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ 303 K}} = 0,704 \text{ mol}$$

$$n_T = 0,704 \text{ mol}$$

- Para calcular la presión parcial que ejerce el gas XO_3 en la mezcla, aplicamos la ecuación del gas ideal (3) para este gas:

$$p_{\text{XO}_3} = n_{\text{XO}_3} \frac{RT}{V}$$

Para aplicar esta ecuación debemos calcular previamente n_{XO_3} . Como tenemos los moles que hay en la mezcla, podemos calcular n_{XO_3} , según: $n_{\text{XO}_3} = n_T - n_{\text{CO}_2}$.

De (1) $1900 \text{ mm Hg} = 2,50 \text{ atm}$. La cantidad de CO_2 es:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{2,50 \times 3,50}{0,082 \times 303} \text{ mol} = 0,352 \text{ mol}$$

Luego: $n_{\text{XO}_3} = (0,704 - 0,352) \text{ mol} = 0,352 \text{ mol}$
 Si reemplazamos este valor en la ecuación, obtenemos:

$$p_{\text{XO}_3} = 0,352 \frac{0,082 \times 303}{3,50} \text{ atm} = 2,50 \text{ atm}$$

$$p_{\text{XO}_3} = 2,50 \text{ atm}$$

c) Como $n_{\text{XO}_3} = \frac{m}{M}$, es: $M = \frac{m}{n_{\text{XO}_3}} = \frac{28,2 \text{ g}}{0,352 \text{ mol}} = 80,1 \text{ g/mol}$

$$M = 80,1 \text{ g/mol}$$

d) Para calcular la densidad de la mezcla gaseosa aplicamos la ecuación (7):

$$\rho_{\text{mezcla}} = \frac{\text{masa mezcla}}{V_{\text{mezcla}}} = \frac{m_{\text{CO}_2} + m_{\text{XO}_3}}{3,50 \text{ dm}^3} = \frac{0,352 \times 44 \text{ g} + 28,2 \text{ g}}{3,50 \text{ dm}^3} = 12,5 \text{ g/dm}^3$$

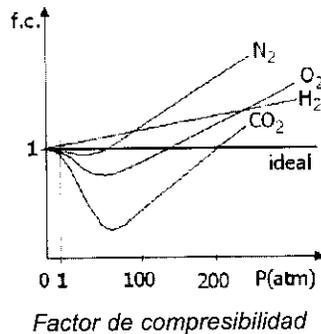
$$\rho_{\text{mezcla}} = 12,5 \text{ g/dm}^3$$

Como la presión parcial es la presión que ejercería el gas si estuviera solo ocupando el mismo volumen, la p_{CO_2} no cambia por el agregado de otro gas.

5. GASES REALES

En general, podemos considerar que los gases, salvo en condiciones de presiones elevadas y temperaturas muy bajas, tienen un comportamiento bastante aproximado al de un gas ideal. A presiones altas y bajas temperaturas, las moléculas de gas están más cerca unas de otras, de modo que en los gases reales se manifiestan fuerzas de atracción entre ellas, impidiendo su libre movimiento. Esto hace que se produzcan desviaciones respecto del comportamiento ideal, y en estos casos deben aplicarse correcciones a la ecuación general del gas ideal.

A los efectos de analizar esas desviaciones, definimos el factor de compresibilidad (f.c.) para un mol de gas: $f.c. = PV/RT$. El factor de compresibilidad para el gas ideal es igual a 1, mientras que para un gas real es distinto de 1 y es una medida de la desviación que presenta del comportamiento ideal. En la Figura de la izquierda se representa el factor de compresibilidad para un mol de diversos gases, a la temperatura constante de 273 K, en función de la presión. A presiones bajas (menores que 1 atm) los factores de compresibilidad de los tres gases tienden a la unidad, es decir se acercan al comportamiento ideal.



- Los gases reales muestran marcadas desviaciones respecto de la idealidad, especialmente a altas presiones y bajas temperaturas.
- La magnitud de estas desviaciones, a diferencia del gas ideal, depende de la naturaleza del gas.
- El comportamiento de los gases reales se acerca a la idealidad a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas.

Estas desviaciones que experimentan los gases reales se deben a que entre sus moléculas se ejercen fuerzas de atracción, las fuerzas intermoleculares (London, dipolares, enlace de hidrógeno). Cuando se aumenta la presión, las moléculas del gas son obligadas a acercarse, intensificándose las fuerzas de atracción, disminuyendo aún más el volumen y por lo tanto el factor de compresibilidad. Estas fuerzas de atracción son más efectivas a bajas temperaturas, debido a que las moléculas se mueven más lentamente y en consecuencia interactúan durante mayor tiempo.

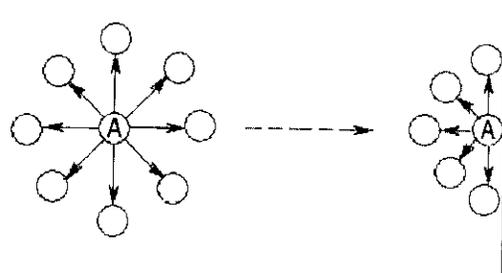
En condiciones de bajas presiones, las moléculas del gas están lo suficientemente separadas como para considerar que las atracciones entre ellas son despreciables. A temperaturas relativamente altas, el movimiento molecular es mayor que a temperaturas bajas y en consecuencia disminuye la fuerza de atracción entre las moléculas.

La ecuación de Van der Waals

El físico holandés J. D. Van der Waals desarrolló en 1873 una ecuación de estado para los gases reales, basándose en las fuerzas de atracción entre las moléculas y sus volúmenes apreciables. La idea es conservar la forma de la ecuación del gas ideal $PV = nRT$, teniendo en cuenta los efectos mencionados sobre la presión y el volumen.

• Corrección de la presión

Consideremos una molécula A en el interior de un gas, que se halla rodeada por otras moléculas igualmente distribuidas en todas direcciones, de modo que no ejercen una fuerza de atracción resultante sobre A.



Fuerza neta ejercida sobre la molécula A en el interior y sobre la pared del recipiente.

A medida que la molécula A se acerca a la pared del recipiente, aparece una fuerza neta sobre ella. Cuando la molécula A choca con la pared contribuye a la presión que ejerce el gas. Las moléculas vecinas ejercen sobre ella fuerzas de atracción que tienden a separarla de la pared. El resultado neto es que la presión real medida (P_r) es menor que la presión que ejercería un gas ideal (P_{id}). Es necesario sumar un término de corrección C a la presión real para obtener la presión ideal: $P_{id} = P_r + C$

El término de corrección C , que debe expresarse en unidades de presión, es de la forma:

$$C = a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

donde a es una constante de proporcionalidad propia de cada gas, que tiene en cuenta el efecto de la atracción molecular. Reemplazando:

$$P_{id} = P_r + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (10)$$

• Corrección del volumen

Debido a que las moléculas del gas real tienen volumen apreciable, se reduce el espacio vacío disponible en que pueden moverse.

Para aplicar la ecuación del gas ideal a un gas real, llamemos V_r al volumen del recipiente que contiene al gas, y V_{id} al volumen que colocamos en la ecuación del gas ideal. El volumen V_{id} es menor que el volumen V_r , debido al volumen efectivo ocupado por las moléculas del gas real. Para calcular V_{id} debemos restar a V_r el volumen ocupado por las moléculas. Este volumen depende de la naturaleza del gas y debe ser proporcional al número de moléculas. El factor de corrección por cada mol de moléculas se denomina covolumen y se simboliza con la letra b . Para n moles de gas real, resulta:

$$V_{id} = V_r - nb \quad (11)$$

Si ahora reemplazamos (10) y (11) en la ecuación de los gases ideales:

$$P_{id} V_{id} = nRT$$

$$\left(P_r + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V_r - nb) = nRT$$

La ecuación de Van der Waals para n moles de gas resulta entonces:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Donde P es la presión del gas, V es el volumen del recipiente y a y b son constantes características de cada gas.

En esta ecuación, es claro que si $a = b = 0$, obtenemos la ecuación del gas ideal $PV = nRT$.

La ecuación virial

Como hemos visto, la ecuación de Van der Waals concuerda en gran medida con los hechos experimentales. Esto nos indica que la existencia de fuerzas intermoleculares y del tamaño apreciable de las moléculas de los gases reales usadas en la deducción de dicha ecuación es correcta. Sin embargo, la ecuación tiene desviaciones del comportamiento real que se manifiestan sobre todo a altas temperaturas. Por esta razón se propusieron numerosas ecuaciones de estado, aplicando factores empíricos de corrección a la ecuación de los gases ideales, que representan el volumen real de las moléculas y su atracción mutua.

Una de las mejores aproximaciones fue la ecuación propuesta por H. K. Onnes en 1901, conocida como ecuación virial (fuerza en griego). Es una ecuación muy general y tiene la forma:

$$PV = nRT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right)$$

Donde los coeficientes B, C, etc. denominados coeficientes viriales, dependen de la temperatura e incluyen las fuerzas de atracción intermoleculares y el volumen real de las moléculas.

Si $B = C = \dots = 0$, esta ecuación se convierte en $PV = nRT$, y coincide con la del gas ideal. Esta ecuación es la aproximación más completa para describir el comportamiento real. En efecto, tomando un número suficiente de términos, es posible lograr una buena concordancia entre los valores de presión experimentales y los calculados.

EJERCICIOS

- 1_ Dadas las siguientes afirmaciones indicar si son verdaderas o falsas
 - a) Las sustancias gaseosas ocupan todo el volumen del recipiente que las contiene
 - b) Para describir el estado de una determinada cantidad de un gas, es suficiente conocer su presión y temperatura
 - c) En condiciones de presión y temperatura ambiente la densidad de los gases es mayor que la de los líquidos o los sólidos
 - d) La presión que ejerce un gas en un recipiente se debe al choque entre sus moléculas

- 2_ Explicar, de acuerdo con la teoría cinética, qué ocurre con la presión que ejerce cierta masa de gas, cuando se aumenta la temperatura, si el gas:
 - a) se halla en un recipiente rígido
 - b) está en un recipiente con tapa móvil

- 3_ Un locutor de radio anunció que la presión atmosférica era 1009 hPa. Calcular dicho valor en mmHg y en atm.

- 4_ Los puntos de fusión y de ebullición a presión normal del alcohol etílico son -115°C y $78,0^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Expresar ambos valores en Kelvin.

- 5_ El pentano es un hidrocarburo que se halla en el petróleo. A presión normal es un líquido que hierve a 309 K y solidifica a 143 K. Expresar ambas temperaturas en grados Celsius.

- 6_ Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.
 - a) Para una cantidad fija de gas mantenida a temperatura constante, la relación P/V es constante.
 - b) Si se calienta una cantidad fija de gas contenida en un recipiente rígido, aumenta la presión que ejerce.
 - c) El volumen que ocupa una cantidad fija de gas mantenida a presión constante, es directamente proporcional a su temperatura expresada en $^{\circ}\text{C}$.
 - d) A bajas presiones y temperaturas relativamente altas, los gases se comportan idealmente.

- 7_ Cierta masa de gas ocupa un determinado volumen a 0°C y 1 atm. Calcular:
 - a) a qué temperatura debe calentarse para duplicar su volumen a presión constante
 - b) la presión que ejerce si se duplica el volumen manteniendo la temperatura

- 8_ El amoníaco es un gas incoloro de olor picante, de múltiples aplicaciones industriales. Una cantidad de amoníaco ocupa un volumen de $20,0\text{ dm}^3$ a $27,0^{\circ}\text{C}$ y 1520 mmHg. ¿Qué volumen ocupará a 0°C y 1 atm?

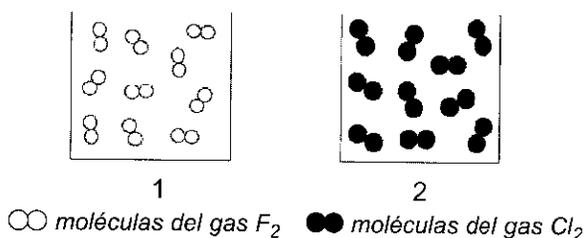
- 9_ En un recipiente de 10,0 L provisto de un émbolo móvil a $27,0^{\circ}\text{C}$, se halla cierta cantidad de gas. Calcular la variación de volumen que se producirá si se triplica dicha temperatura, a presión constante.

- 10_ Algunos envases de aerosol pueden explotar si su temperatura excede los $50,0^{\circ}\text{C}$. Si un envase de aerosol soporta una presión de 2229 hPa a 25°C , determinar la presión máxima que puede soportar sin que explote.

11_ Indicar si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- a) El valor de la constante R del gas ideal es independiente de la naturaleza del gas
- b) El valor de la constante R depende de las condiciones de P y T
- c) Un mol de moléculas de agua a 0 °C y 1 atm, ocupa 22,4 L
- d) El volumen molar de una sustancia depende únicamente de su estado de agregación
- e) El volumen molar es el volumen que ocupan $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de cualquier sustancia molecular, en determinadas condiciones de P y T
- f) Un mol de moléculas de H₂O (l) contiene el mismo número de moléculas que un mol de moléculas de CH₄(g)

12_ Los esquemas siguientes representan dos recipientes (1 y 2) de igual volumen, que contienen ínfimas porciones de gas F₂ y de gas Cl₂ respectivamente, a la misma temperatura.



- a) Comparar sus presiones
- b) Comparar sus densidades

13_ Dos recipientes cerrados de igual volumen contienen CH₄ (g) y O₂ (g) respectivamente, en iguales condiciones de presión y temperatura. Calcular:

- a) el cociente entre las cantidades de moléculas de CH₄ y de O₂
- b) el cociente entre el número total de átomos contenidos en el CH₄ y en el O₂
- c) la relación entre la masa de O₂ y la de CH₄

14_ La masa de CH₄ (g) contenida en un recipiente A es doce veces mayor que la de H₂ (g) contenida en otro recipiente B, en iguales condiciones de presión y temperatura. Calcular la relación entre los volúmenes de ambos recipientes.

15_ Una lamparita de luz consiste en una ampolla de vidrio que contiene un filamento de tungsteno y un gas inerte, para atenuar su volatilización cuando se pone incandescente. Una lamparita, cuya ampolla es de 200 cm³, contiene 4,00 x 10⁻⁴ g de argón. ¿Cuál es la presión del argón en la ampolla a 27,0°C?

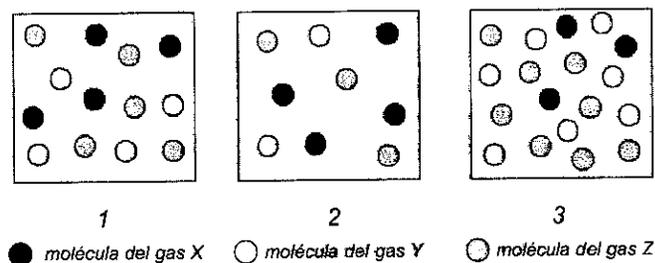
16_ Un recipiente cerrado de vidrio de 10,0 L, contiene 2,00 moles de moléculas de oxígeno a 38,0°C. Calcular la máxima masa de dicho gas que puede agregarse a esa temperatura sin que se rompa el recipiente, si éste resiste una presión máxima de 10,2 atm.

17_ Un recipiente de 1000 cm³ contiene 1,30 g de un gas a 868 mmHg y 27,0°C. Calcular:

- a) la densidad del gas en esas condiciones
- b) la masa molar del gas

18_ Calcular la densidad del SO_2 (g) a $27,0^\circ\text{C}$ y 1520 hPa.

19_ Los esquemas siguientes representan tres recipientes (1, 2 y 3) de igual volumen que contienen una minúscula porción de una mezcla de tres gases (X, Y, Z), todos a la misma temperatura.



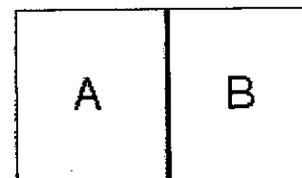
- comparar las presiones parciales del gas X en los recipientes 1 y 2
- indicar en cuál de los recipientes la presión parcial del gas Y es menor
- ¿en qué recipiente la densidad de la mezcla gaseosa es mayor?

20_ Un tubo fluorescente de $1,20$ m de largo y $38,0$ mm de diámetro interno, contiene $2,96$ mg de una mezcla formada por iguales masas de argón y neón. Calcular la presión que ejerce la mezcla gaseosa a $25,0^\circ\text{C}$.

21_ Se colocan $45,0$ g de un compuesto gaseoso formado por carbono e hidrógeno que contiene $80,0\%$ de C, en un recipiente rígido a $63,0^\circ\text{C}$ y 523 mmHg de presión. La densidad del compuesto gaseoso en esas condiciones es $0,750$ g dm^{-3} . Calcular:

- el volumen del recipiente
- la masa molar del compuesto
- la densidad del compuesto a 0°C y 1 atm
- la presión parcial del compuesto si se agregan $1,50$ moles de gas neón a la misma temperatura

22_ En la figura se representa un recipiente separado por un tabique en dos compartimientos iguales (A y B). En el compartimiento A hay nitrógeno gaseoso a $1,00$ atm. El B contiene gas hidrógeno a $2,00$ atm y a la misma temperatura. Se levanta el tabique y se produce la mezcla a temperatura constante. Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:



- las presiones parciales de ambos gases son iguales
- la presión parcial del nitrógeno es la mitad que la del hidrógeno
- la presión total es $3,00$ atm
- la presión parcial del nitrógeno es el doble que la del hidrógeno
- el número de moléculas de hidrógeno es el doble que el de nitrógeno

23_ El aire es una mezcla gaseosa formada esencialmente por $75,6\%$ de nitrógeno, $23,1\%$ de oxígeno y $1,30\%$ de argón, todos porcentajes en masa. Teniendo en cuenta que en un recinto de $3,00$ m \times $4,00$ m y $2,00$ m de alto hay $28,7$ kg de aire a $25,0^\circ\text{C}$, calcular:

- la densidad del aire en esas condiciones
- la presión parcial que ejerce cada gas
- la presión total.

- 24_ Un recipiente rígido a una temperatura de $15,0^{\circ}\text{C}$, contiene $2,00\text{ g}$ de $\text{H}_2(\text{g})$ y una cierta masa de $\text{NH}_3(\text{g})$ en la que hay $9,0 \times 10^{21}$ átomos de N. La densidad de la mezcla gaseosa en esas condiciones es $0,750\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Calcular:
- el volumen del recipiente
 - la presión que soporta el recipiente
- 25_ Un recipiente provisto de un émbolo móvil contiene $28,0\text{ g}$ de $\text{N}_2(\text{g})$ a $32,0^{\circ}\text{C}$ y $1,25\text{ atm}$. Se agregan $1,50$ moles de un gas X_n manteniendo la temperatura, y el volumen se expande hasta que la presión final es igual a la inicial. Sabiendo que la masa total de la mezcla gaseosa es 100 g , calcular:
- cuántos moles de moléculas hay en la mezcla
 - la variación de volumen producida luego del agregado del gas X_n
 - la masa molar del gas X_n
 - la presión parcial del gas X_n en la mezcla
 - la densidad de la mezcla gaseosa en las condiciones finales
- 26_ En un recipiente A de $15,0\text{ L}$ hay $0,500$ moles de $\text{SO}_2(\text{g})$. En otro recipiente B hay $16,0\text{ g}$ de $\text{O}_2(\text{g})$ en las mismas condiciones de P y T. Se agrega cierta masa de $\text{N}_2(\text{g})$ al recipiente A, y se observa que a $30,0^{\circ}\text{C}$ la presión asciende a $2,50\text{ atm}$. Calcular:
- la presión ejercida por el $\text{O}_2(\text{g})$ en el recipiente B a $30,0^{\circ}\text{C}$
 - la masa de $\text{N}_2(\text{g})$ agregada
- 27_ Se tiene un recipiente A de paredes rígidas y otro B de paredes flexibles, de igual volumen y en las mismas condiciones de presión y temperatura. En el recipiente A hay $\text{CO}_2(\text{g})$ y en el B hay $\text{NO}_2(\text{g})$. En ambos recipientes se agrega la misma cantidad de un gas inerte, sin modificar la temperatura. Indicar si las siguientes proposiciones son **correctas o incorrectas**. Justificar las respuestas.
- la cantidad de $\text{CO}_2(\text{g})$ contenida en el recipiente A, es mayor que la cantidad de $\text{NO}_2(\text{g})$ del B.
 - la presión total que se ejerce en el recipiente A es igual a la del B.
 - la densidad de la mezcla gaseosa en el recipiente A es menor que la de la mezcla gaseosa en el B.
 - la fracción molar de $\text{NO}_2(\text{g})$ en el recipiente B cambia si se agrega mayor cantidad del gas inerte a la misma temperatura.
 - la presión parcial que ejerce el $\text{CO}_2(\text{g})$ en el recipiente A no cambia si se agrega mayor cantidad del gas inerte a la misma temperatura.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 1_ a) V b) V c) F d) F
- 2_ a) aumenta b) no cambia
- 3_ 757 mmHg y $0,996\text{ atm}$
- 4_ 158 K y 351 K
- 5_ 36°C y -130°C

- 6_ a) F b) V c) F d) V
- 7_ a) 273°C b) 380 mmHg
- 8_ 36,4 dm³ 9_ 1,80 L
- 10_ 2416 hPa
- 11_ a) V b) F c) F d) F e) V f) V
- 12_ a) iguales b) $\rho(\text{Cl}_2) = 1,87 \rho(\text{F}_2)$
- 13_ a) 1 b) 2,5 c) 2,0
- 14_ $V(\text{A}) / V(\text{B}) = 1,50$
- 15_ 0,935 mmHg 16_ 64,0 g
- 17_ a) 1,30 g/dm³ b) 28,0 g/mol
- 18_ 3,90 g/dm³
- 19_ a) iguales b) 2 c) 3
- 20_ 1,50 mmHg
- 21_ a) 60,0 L b) 30,0 g/mol c) 1,34 g/dm³ d) 523 mmHg
- 22_ a) F b) V c) F d) F e) V
- 23_ a) 1,18 g/dm³
b) $p(\text{N}_2) = 0,789 \text{ atm}$ $p(\text{O}_2) = 0,211 \text{ atm}$ $p(\text{Ar}) = 9,50 \times 10^{-3} \text{ atm}$
c) $P = 1,01 \text{ atm}$
- 24_ a) 3,00 dm³ b) 7,99 atm
- 25_ a) 2,50 b) 30,0 dm³ c) 48,0 g/mol d) 0,750 atm e) 2,00 g/dm³
- 26_ a) 0,828 atm b) 28,3 g
- 27_ a) I b) I c) I d) C e) C

9

LAS SOLUCIONES

- 1. INTRODUCCIÓN**
El proceso de disolución
- 2. CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES**
Formas de expresar la concentración
- 3. DILUCIÓN Y CONCENTRACIÓN**
¿Qué significa diluir?
¿Qué significa concentrar?
Mezcla de soluciones de un mismo soluto
- 4. SOLUCIONES SATURADAS Y SOLUBILIDAD**
- 5. SOLUCIONES DE ELECTROLITOS**
Electrolitos fuertes y débiles
- 6. PROPIEDADES COLIGATIVAS**

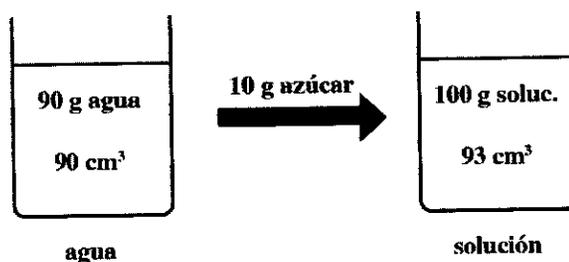
1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos las soluciones, su composición y sus propiedades. En particular, soluciones en las que el solvente es agua y el soluto un sólido, un líquido o un gas.

El aire que nos rodea, el agua potable o el alcohol común, son sistemas homogéneos. Sin embargo, no son sustancias puras: el aire es una mezcla de gases, el agua potable contiene sales disueltas y el alcohol común es una mezcla de etanol y una pequeña proporción de agua.

Las propiedades de estos sistemas con más de un componente, difieren de las de las sustancias puras. Por ejemplo, si agregamos cloruro de sodio al agua aumenta su temperatura de ebullición y si agregamos 1,2-etanodiol (etilenglicol)), disminuye su punto de congelamiento (con ese fin es utilizado en los radiadores de los autos).

Para diferenciar una sustancia pura de un sistema homogéneo formado por más de un componente se determinan algunas de sus propiedades intensivas, como densidad, punto de ebullición o de fusión. Supongamos que en un recipiente tenemos 90 g de agua cuyo volumen es 90 cm^3 , ($\rho (\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ g/cm}^3$), a los que agregamos 10 g de azúcar. Luego de agitar un tiempo, observamos que el azúcar se disuelve en el agua y obtenemos 100 g de agua azucarada:



Hemos obtenido un sistema homogéneo formado por dos sustancias: agua y azúcar. Decimos que se ha formado una solución (sc) de azúcar en agua. El volumen medido de esta solución es $92,0 \text{ cm}^3$.

SOLUCIÓN

Es un sistema homogéneo formado por dos o más sustancias

Las sustancias puras, como por ejemplo el agua, también son sistemas homogéneos, pero a diferencia de las soluciones están formados por una única sustancia.

Durante el proceso de disolución de azúcar en agua, las moléculas de azúcar se van distribuyendo en forma homogénea entre las de agua, como podemos visualizar en la Figura 8.1. Esta solución está formada por moléculas de azúcar rodeadas por moléculas de agua.

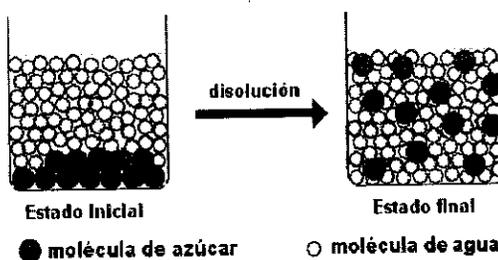


Fig. 8.1: Representación esquemática del proceso de disolución de azúcar en agua.

A diferencia de las sustancias puras, las soluciones son fraccionables en sus componentes constitutivos por métodos físicos comunes, como por ejemplo la destilación. Si la solución está formada por sólo dos componentes, decimos que es una **solución binaria**. En estas soluciones los dos componentes reciben nombres característicos:

- La sustancia disuelta en una solución líquida se denomina **soluto** (st) y en general es la que se halla en menor proporción.
- La sustancia que disuelve al soluto se llama **solvente** (sv) y en general es la que se encuentra en mayor proporción.

Hay una gran variedad de solventes; cuando el solvente es agua se denominan soluciones acuosas. Enfocaremos nuestra atención en este tipo de soluciones.

En toda solución binaria la masa de la solución es la suma de la masa del soluto y del solvente:

$$\text{masa de solución } (m_{sc}) = \text{masa de soluto } (m_{st}) + \text{masa de solvente } (m_{sv}) \quad (1)$$

Si se mezclan dos soluciones, o si se agrega solvente a una solución, en general se produce una pequeña contracción del volumen, sin embargo, con fines prácticos consideraremos que los volúmenes son aditivos.

Las soluciones pueden clasificarse según el estado de agregación en:

- **sólidas**: mezcla homogénea de dos o más metales que constituye una aleación. Ejemplos: aceros, bronce, latón, oro blanco.
- **líquidas**: sólidos, líquidos o gases disueltos en líquidos. Por ejemplo: solución de sal en agua, alcohol en agua, soda.
- **gaseosas**: mezcla de gases. Ejemplo: aire.

Densidad de una solución:

La densidad es una propiedad intensiva que relaciona la masa de un cuerpo con el volumen que ocupa. La densidad de una solución es el cociente entre la masa de la misma y el volumen que ocupa. Es decir:

$$\rho_{sc} = \frac{m_{sc}}{V_{sc}} \quad (2)$$

La unidad de densidad es $\text{g/cm}^3 = \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

En nuestro ejemplo de la solución de azúcar en agua, sabiendo que la masa de la solución es $m_{sc} = 100 \text{ g}$ y que el volumen que ocupa es $92,0 \text{ cm}^3$, la densidad de la solución es:

$$\rho_{sc} = \frac{100 \text{ g}}{92 \text{ cm}^3} = 1,09 \text{ g/cm}^3$$

Si el agua es una de las sustancias que componen la solución, decimos que es el solvente aunque esté en menor proporción.

Un gran número de reacciones ocurren en solución acuosa, en particular muchos procesos biológicos y geológicos.

Bronce: aleación de estaño y cobre

Oro blanco: aleación de oro y paladio



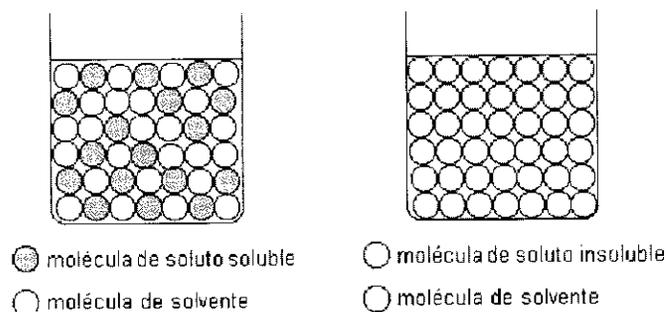
Cap. 1

El proceso de disolución

El proceso de disolución de un soluto en un solvente depende de la cantidad y naturaleza del soluto y del solvente, de la temperatura y, si el soluto es un gas, también de la presión.

Las fuerzas intermoleculares juegan un papel muy importante en el proceso de disolución de sustancias moleculares. En efecto, cuando se disuelve un soluto molecular en un solvente, debemos tener en cuenta tres tipos de interacciones: soluto-soluto, solvente-solvente y soluto-solvente. El balance entre estas fuerzas de interacción determina solubilidades muy distintas para las sustancias. El proceso de disolución de un soluto molecular en un solvente consiste, a nivel molecular, en la mezcla de sus moléculas con las del solvente. Un soluto se disuelve en un solvente cuando las fuerzas de atracción entre las moléculas del soluto y las del solvente (soluto-solvente), son similares o más intensas que las que actúan entre las moléculas del soluto (soluto-soluto). En este caso el soluto es soluble; en caso contrario, no se disuelve y el soluto es insoluble. Ambas situaciones se muestran en los siguientes esquemas a nivel molecular:

Si el soluto es soluble sus moléculas se mezclan con las del solvente, mientras que si es insoluble, sus moléculas y las del solvente quedan separadas, y el sistema no es homogéneo, ya que presenta dos fases.



La experiencia nos muestra que, en general, las sustancias polares se disuelven en solventes polares, y las no polares en solventes no polares. Esta propiedad podemos resumirla citando una antigua expresión: **"lo semejante disuelve lo semejante"**. Como el agua es una sustancia cuyas moléculas son polares disuelve, en general, a las sustancias polares. Por ejemplo, el etanol o la sacarosa (azúcar común), cuyas moléculas son polares, son sustancias solubles en agua.

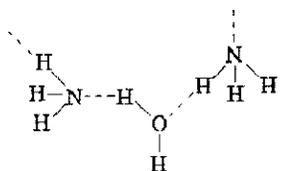
Las sustancias cuyas moléculas son no polares prácticamente son insolubles en agua, pero se disuelven en solventes no polares. Por ejemplo, el yodo (I_2) o los alcanos, que son sustancias no polares, son prácticamente insolubles en agua, pero solubles en solventes no polares como el tetracloruro de carbono (CCl_4).

La interacción hidrógeno juega un papel preponderante en la solubilidad de muchas sustancias moleculares en agua. Dicha interacción no sólo ocurre entre las moléculas de agua, sino que también puede producirse entre las moléculas de un soluto que contenga un átomo de H unido a átomos de F, N, O y las de agua. El amoníaco es una sustancia soluble en agua, debido a que sus moléculas se asocian por enlace de hidrógeno con las moléculas de agua.

La interacción hidrógeno también explica la solubilidad en agua de sustancias orgánicas como alcoholes, aldehídos y cetonas, aminas y éteres de cadenas con pocos átomos de carbono, como se ha discutido en el Capítulo 7.



Cap. 6

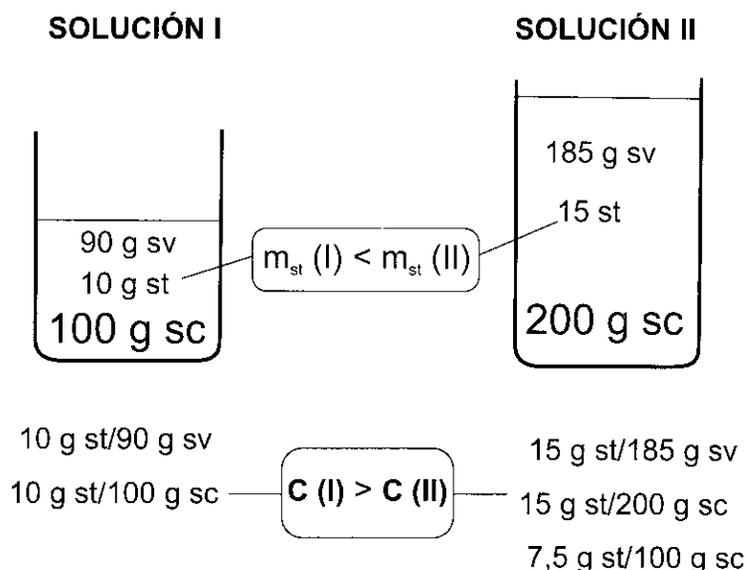


Enlace de hidrógeno
amoníaco-agua

2. CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES

La composición de una solución indica cuáles son las sustancias que la componen y en qué cantidades se encuentran. En una solución de sal en agua, cada porción contiene sal y agua en la misma proporción. Si agregamos más agua a esta solución obtenemos otra solución con los mismos componentes pero con menor proporción de sal que la original.

Consideremos dos soluciones de cloruro de sodio en agua con distinta composición. La solución I contiene 10 g de sal (st) disueltos en 90 g de agua (sv), mientras que la solución II contiene 15 g de sal disueltos en 185 g de agua.



Para comparar la proporción de soluto que hay en ambas soluciones debemos referirnos a la misma cantidad de solución (100 g en nuestro ejemplo). Para ello efectuamos el cociente entre la masa de soluto disuelta y la masa de solución y luego la referimos a 100 g de solución.

La masa de soluto de la solución I (10 g), es menor que la de la solución II (15 g). No obstante, si la referimos a la misma cantidad de solución (100 g), la primera contiene mayor cantidad de soluto (10 g) que la segunda (7,5 g). Es decir, el soluto se halla en mayor proporción en la solución I.

La relación entre la cantidad de soluto disuelta y la cantidad de solvente o entre la cantidad de soluto y la de solución, es una propiedad intensiva que se denomina **concentración de la solución**.

Las propiedades de una solución dependen esencialmente de su concentración. Por ejemplo, si tenemos distintas soluciones de cloruro de sodio en agua, se verifica experimentalmente que la de mayor concentración (más salada) tiene mayor punto de ebullición.

Formas de expresar la concentración

Hay diversas maneras de expresar la concentración de una solución, cuyas unidades dependen de las unidades del soluto, del solvente o de la solución. A continuación definiremos las utilizadas más frecuentemente, y mostraremos cómo se calcula la concentración de las soluciones.

• Porcentaje masa/masa (% m/m)

Indica la masa de soluto (expresada en gramos) que está disuelta por cada 100 gramos de solución (% m/m = g st/100 g sc). Por ejemplo, una solución de HCl 10% m/m contiene 10 g de HCl disueltos cada 100 g de solución (10 g HCl/100 g sc).

Ejemplo 8.1

Se prepara una solución disolviendo 50 g de KCl en 450 g de agua. Calcular la concentración de la solución expresada en porcentaje masa/masa.

Datos

$$m_{st} = 50 \text{ g}$$

$$m_{sv} = 450 \text{ g}$$

Incógnita

$$\% \text{ m/m} = \text{g st}/100 \text{ g sc}$$

Resolución

Para saber cuántos gramos de soluto hay disueltos cada 100 g de solución, primero debemos calcular la masa de solución. Teniendo en cuenta (1) es:

$$m_{sc} = m_{st} + m_{sv} = 50 \text{ g} + 450 \text{ g} = 500 \text{ g}$$

En estos 500 g de solución hay 50 g de soluto, luego planteamos:

$$500 \text{ g sc} \text{ ----- contienen ----- } 50 \text{ g st}$$

$$100 \text{ g sc} \text{ ----- contienen ----- } x = \frac{50 \times 100}{500} \text{ g st} = 10 \text{ g st}$$

Por lo tanto, la concentración de esta solución es **10 % m/m**.

Si observamos la expresión de x utilizada en el cálculo, vemos que 50 es la masa de soluto y 500 es la masa de solución. Es decir, el % m/m puede calcularse directamente mediante la fórmula que aparece recuadrada a la izquierda.

• Porcentaje masa/volumen (% m/V)

Expresa la masa de soluto en gramos que hay disueltos por cada 100 cm³ de solución (g st/100 cm³ sc). Por ejemplo, una solución de sacarosa 5 % m/V, contiene 5 gramos de sacarosa disueltos en cada 100 cm³ de solución.

Para transformar unidades de concentración dadas en % m/m a % m/V, es necesario conocer la densidad de la solución.

$$\% \text{ m/m} = \frac{m_{st}}{m_{sc}} \times 100$$

La IUPAC sugiere utilizar, en lugar de %m/m, la fracción másica.

Para un componente x de una mezcla, la fracción másica se define mediante la expresión:

$$w_x = m_x / \sum_i m_i$$

Ejemplo 8.2

Se prepara una solución disolviendo 94 g de NaOH en 106 g de agua. La densidad de la solución obtenida es 1,50 g/cm³. Calcular la concentración de la solución expresada como % m/m y como % m/V.

Resolución

$$m_{sc} = 94 \text{ g} + 106 \text{ g} = 200 \text{ g}$$

$$200 \text{ g sc} \text{-----} 94 \text{ g st}$$

$$100 \text{ g sc} \text{-----} x = \frac{100 \text{ g} \times 94 \text{ g}}{200 \text{ g}} = 47 \text{ g}$$

La concentración de la solución es 47 % m/m.

Para calcular qué volumen ocupan los 200 g de solución, utilizamos la densidad y lo despejamos de la ecuación (2):

$$V_{sc} = \frac{m_{sc}}{\rho_{sc}} = \frac{200 \text{ g}}{1,50 \text{ g/cm}^3} = 133,33 \text{ cm}^3$$

Luego,

$$133,33 \text{ cm}^3 \text{ sc} \text{-----} 94 \text{ g st}$$

$$100 \text{ cm}^3 \text{ sc} \text{-----} x = \frac{94 \text{ g} \times 100 \text{ cm}^3}{133,33 \text{ cm}^3} = 70,5 \text{ g}_{st}$$

Por lo tanto esta solución es 70,5 % m/V.

El % m/V puede también calcularse directamente mediante la fórmula de la derecha.

$$\% m/V = \frac{m_{st}}{V_{sc} (\text{cm}^3)} \times 100$$

• Porcentaje volumen/volumen (% V/V)

Cuando tanto el soluto como el solvente de una solución son líquidos, la concentración de la solución suele expresarse mediante el volumen en cm³ de soluto disueltos por cada 100 cm³ de solución. Por ejemplo, una solución de alcohol en agua 10% V/V, significa que cada 100 cm³ de solución contiene disueltos 10 cm³ de alcohol.

Generalmente la graduación alcohólica de las bebidas se expresa en % V/V. Por ejemplo, un vino cuya graduación alcohólica es 13°, tiene 13 cm³ de alcohol en 100 cm³ de vino.

Ejemplo 8.3

Se prepara una solución disolviendo 15 cm³ de alcohol en 285 cm³ de agua. Calcular el % V/V.

Resolución

Si consideramos que los volúmenes son aditivos, tenemos:

$$v_{sc} = 15 \text{ cm}^3 + 285 \text{ cm}^3 = 300 \text{ cm}^3$$

Luego:

$$\begin{array}{l} 300 \text{ cm}^3 \text{ sc} \text{ ----- } 15 \text{ cm}^3 \text{ st} \\ 100 \text{ cm}^3 \text{ sc} \text{ ----- } x = \frac{15 \text{ cm}^3 \times 100 \text{ cm}^3}{300 \text{ cm}^3} = 5,00 \text{ cm}^3 \end{array}$$

La concentración de la solución es **5,00 % V/V**.

El % V/V puede también calcularse directamente mediante la fórmula de la izquierda.

Existen otras formas de expresar la concentración de una solución, muy utilizadas en los laboratorios y en los cálculos químicos, por lo cual se las suelen denominar formas químicas de expresar la concentración. Ellas son: molaridad, molalidad y fracción molar.

$$\% V/V = \frac{V_{st}(\text{cm}^3)}{V_{sc}(\text{cm}^3)} \times 100$$

• Molaridad (M)

La molaridad expresa la cantidad de soluto que hay disuelta por cada dm^3 de solución. Se simboliza con la letra **M** mayúscula y su unidad es **mol/dm³**.

$$M = \text{moles de st/dm}^3 \text{ sc}$$

Por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2,00 molar (2,00 M) contiene 2,00 moles de ácido por cada dm^3 de solución.

La cantidad de soluto (n_{st}) correspondiente a una masa m de soluto (m_{st}) se puede calcular mediante su masa molar (M), según:

$$n_{st} = m_{st}/M$$

Si el soluto está disuelto en cierto volumen de solución (V_{sc}), expresado en dm^3 , el cociente n_{st}/V_{sc} es la cantidad de soluto en moles por dm^3 , que por definición es la molaridad.

La masa de soluto que contiene una solución 2,00 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de masa molar $M = 98,0 \text{ g/mol}$, es:

$$m_{st} = n_{st} \times M = 2,00 \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = 196 \text{ g}$$

Por lo tanto, una solución 2,00 M de H_2SO_4 contiene 196 g de ácido por cada dm^3 de solución.

Ejemplo 8.4

Se prepara una solución disolviendo 60,0 g de CaCl_2 en agua obteniéndose 750 cm^3 de solución. Calcular la molaridad (M). **Dato:** $M(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ g/mol}$.

Resolución

Primero es necesario calcular los gramos de soluto disueltos en 1000 cm^3 de solución:

$$\begin{array}{l} 750 \text{ cm}^3 \text{ sc} \text{ ----- } 60,0 \text{ g st} \\ 1000 \text{ cm}^3 \text{ sc} \text{ ----- } x = \frac{1000 \text{ cm}^3 \times 60,0 \text{ g}}{750 \text{ cm}^3} = 80,0 \text{ g st} \end{array}$$

La molaridad es la unidad más utilizada en los cálculos químicos, aunque tiene el inconveniente de que su valor varía con la temperatura, debido al cambio que experimenta el volumen de la solución con la temperatura. No obstante, el efecto es pequeño y en general no se tiene en cuenta.

Nuestra solución tiene 80,0 g de st en 1,00 dm³ de sc. Para expresar la concentración en molaridad (M) debemos transformar los gramos de soluto en moles mediante su masa molar (M), según:

$$n_{st} = m_{st} / M = 80,0 \text{ g} / 111 \text{ g} \times \text{mol}^{-1} = 0,721 \text{ moles}$$

Como esos moles de soluto están en 1,00 dm³ de solución, resulta ser una solución **0,721 M**. La molaridad también puede calcularse mediante la fórmula de la derecha.

$$M = \frac{60,0 \text{ g} / 111 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}}{0,750 \text{ dm}^3} = 0,721 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 0,721 \text{ M}$$

$$M = \frac{n_{st}}{V_{sc} (\text{dm}^3)}$$

Molaridad

• Molalidad (m)

Es la cantidad de soluto, en moles, que hay disuelta en un kilogramo de solvente (n_{st}/kg_{sv}). Se simboliza con la letra **m** minúscula y su unidad es **mol/kg**.

$$m = \text{moles de st} / \text{kg sv}$$

Una solución de HNO₃ 0,100 molal (0,100 m) contiene 0,100 mol de ácido por cada kg de solvente. Como la masa molar del HNO₃ es 63,0 g/mol, la solución 0,100 m contiene 0,100 mol × 63 g/mol = 6,30 g de este ácido, por cada kg de solvente.

En cualquier solución, el cociente entre la cantidad en moles de soluto (n_{st}) y la masa de solvente (m_{sv}) expresada en kg es por definición la molalidad. Esta expresión se muestra en la fórmula de la derecha.

La molalidad es independiente de la temperatura, dado que está referida a la masa del solvente y no al volumen.

$$m = \frac{n_{st}}{m_{sv} (\text{kg})}$$

molalidad

Ejemplo 8.5

Calcular la molalidad (m) de una solución de KCl que contiene 9,00 g de st en 200 g de agua. Dato: M (KCl) = 74,6 g/mol.

Resolución

En un primer paso es necesario calcular los gramos de soluto disueltos en 1000 g (1,00 kg) de agua:

$$\begin{array}{l} 200 \text{ g sv} \text{ -----} 9,00 \text{ g st} \\ 1000 \text{ g sv} \text{ -----} x = \frac{9,00 \text{ g} \times 1000 \text{ g}}{200 \text{ g}} = 45,0 \text{ g} \end{array}$$

Luego convertimos los gramos de soluto en los correspondientes moles:

$$n_{st} = m_{st} / M = 45,0 \text{ g} / 74,6 \text{ g mol}^{-1} = 0,603 \text{ moles}$$

Como estos 0,603 moles de soluto están en 1,00 kg de solvente, la solución resulta ser **0,603 m**.

La molalidad también puede calcularse mediante la fórmula general.

$$m = \frac{9,00 \text{ g} / 74,6 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}}{0,200 \text{ kg}} = 0,603 \text{ mol/kg}$$

Ejemplo 8.6

Se disuelven 70,0 g de Na_2SO_4 en agua, obteniéndose 800 g de solución. Calcular la molalidad (m). Dato: $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g/mol}$

Resolución

Primero calculamos en cuántos gramos de solvente están disueltos los 70,0 g de soluto. Sabemos que:

$$m_{sc} = m_{st} + m_{sv}$$

por lo tanto: $m_{sv} = m_{sc} - m_{st} = 800 \text{ g sc} - 70,0 \text{ g st} = 730 \text{ g sv}$

A continuación calculamos los gramos de soluto disueltos en 1000 g (1,00 kg) de solvente, según:

$$\begin{array}{l} 730 \text{ g sv} \text{ -----} 70,0 \text{ g st} \\ 1000 \text{ g sv} \text{ -----} x = \frac{70,0 \text{ g} \times 1000 \text{ g}}{730 \text{ g}} = 95,9 \text{ g st} \end{array}$$

Finalmente convertimos los gramos de soluto en moles:

$$n_{st} = m_{st} / M = 95,9 \text{ g} / 142 \text{ g mol}^{-1} = 0,675 \text{ moles}$$

La solución tiene 0,675 moles de st disueltos en 1,00 kg de solvente, por lo tanto es una solución **0,675 m**.

Podemos también calcularla empleando la fórmula general:

$$m = \frac{70,0 \text{ g} / 142 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}}{0,730 \text{ kg}} = 0,675 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Ejemplo 8.7

Calcular la molalidad de una solución que contiene 0,850 moles de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en 695 cm^3 de solución ($\rho_{sc} = 1,12 \text{ g/cm}^3$).

Resolución

Primero debemos calcular, empleando el dato de densidad, la masa de la solución. De la ecuación (2) es:

$$m_{sc} = V_{sc} \times \rho_{sc} = 695 \text{ cm}^3 \times 1,12 \text{ g/cm}^3 = 778 \text{ g sc}$$

A continuación calculamos la masa de solvente utilizando (1), según:

$$m_{sc} = m_{st} + m_{sv} \quad \text{entonces: } m_{sv} = m_{sc} - m_{st}$$

Como hay disueltos 0,850 moles de sacarosa cuya $M = 342 \text{ g/mol}$, la masa de soluto es:

$$m_{st} = 0,850 \text{ moles} \times 342 \text{ g/mol} = 291 \text{ g}$$

por lo tanto: $m_{sv} = m_{sc} - m_{st} = 778 \text{ g} - 291 \text{ g} = 487 \text{ g}$

Finalmente calculamos los moles de soluto disueltos en 1,00 kg de solvente, es decir la molalidad (m) de la solución

487 g sv ----- 0,850 moles st

$$1000 \text{ g sv} \text{ ----- } x = \frac{0,850 \text{ moles} \times 1000 \text{ g}}{487 \text{ g}} = 1,75 \text{ moles st}$$

La solución es **1,75 m**. Si empleamos la fórmula general el resultado es el mismo:

$$m = \frac{0,850 \text{ mol}}{0,487 \text{ kg}} = 1,75 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

• Fracción molar (x)

Es un número que indica la relación entre los moles de soluto o solvente y el número total de moles que hay en la solución. Por lo tanto la fracción molar es un número que varía entre cero y uno ($0 < x < 1$).

La suma de las fracciones molares del soluto x_{st} y del solvente x_{sv} es igual a uno.

$$x_{st} + x_{sv} = \frac{n_{st}}{n_{st} + n_{sv}} + \frac{n_{sv}}{n_{sv} + n_{st}} = 1$$

Vale decir que, conocida la fracción molar de un componente, podemos calcular fácilmente la del otro restando ese valor del número 1 (si la solución es binaria).

El uso de la fracción molar es muy útil para soluciones formadas por varios componentes donde no tiene sentido la división entre soluto y solvente. Por ejemplo en una solución formada por n componentes, la fracción molar de un componente cualquiera "i" viene dado por la relación:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_t}$$

Donde n_t es el número total de moles que hay en la solución, que es la suma de las cantidades de cada uno de los componentes de la solución:

$$n_t = n_1 + n_2 + \dots + n_n$$

$$x_{st} = \frac{n_{st}}{n_{st} + n_{sv}} = \frac{n_{st}}{n_t}$$

Fracción molar del soluto

$$x_{sv} = \frac{n_{sv}}{n_{sv} + n_{st}} = \frac{n_{sv}}{n_t}$$

Fracción molar del solvente

Ejemplo 8.8

Una solución acuosa contiene 15,5 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$), 4,00 g de NaCl, 12,0 g de $NaHCO_3$ y 360 g de agua. Calcular la fracción molar de cada componente.

Datos M glucosa = 180 g/mol, M NaCl = 58,5 g/mol, M $NaHCO_3$ = 84,0 g/mol y M H_2O = 18,0 g/mol.

Resolución

Lo primero que debemos hacer es calcular la cantidad en moles de cada componente:

$$n_{\text{glucosa}} = m_{\text{glucosa}}/M = 15,5 \text{ g} / 180 \text{ g} \times \text{mol}^{-1} = 0,0861 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}}/M = 4,00 \text{ g} / 58,5 \text{ g mol}^{-1} = 0,0684 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaHCO}_3} = m_{\text{NaHCO}_3}/M = 12,0 \text{ g} / 84,0 \text{ g mol}^{-1} = 0,143 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}/M = 360 \text{ g} / 18,0 \text{ g mol}^{-1} = 20,0 \text{ mol}$$

Luego calculamos la fracción molar de cada componente:

$$X_{\text{glucosa}} = \frac{0,0861}{0,0861 + 0,0684 + 0,143 + 20,0} = \frac{0,0861}{20,2975} = 0,00424$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{0,0684}{0,0861 + 0,0684 + 0,143 + 20,0} = \frac{0,0684}{20,2975} = 0,00337$$

$$X_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0,143}{0,0861 + 0,0684 + 0,143 + 20,0} = \frac{0,143}{20,2975} = 0,00705$$

$$X_{\text{agua}} = \frac{20,0}{0,0861 + 0,0684 + 0,143 + 20,0} = \frac{20,0}{20,2975} = 0,985$$

• Partes por millón

La concentración de las soluciones muy diluidas suele expresarse en partes por millón (**ppm**) que indica el número de partes de soluto por un millón de partes de solución.

Si nos referimos a masa, ppm indica la masa de soluto, expresada en gramos, disuelto en 1.000.000 (10^6) de gramos de solución.

$$\text{ppm} = \frac{m_{\text{st}}(\text{g})}{10^6 \text{ g sc}} = \frac{m_{\text{st}}(\text{g})}{1000 \text{ kg sc}} = \frac{m_{\text{st}}(\text{mg})}{\text{kg sc}} \quad (3)$$

Por ejemplo, una solución cuya concentración es 3,00 ppm contiene 3,00 g de soluto en 1.000.000 g de solución o, lo que es lo mismo, en 1.000 kg de solución.

3,00 g st en 1.000.000 g sc = 3,00 g st en 1.000 kg sc.

Dado que la densidad del agua es $1,00 \text{ g/cm}^3$, $1,00 \text{ kg}$ de una solución muy diluida tendrá un volumen muy aproximado a $1,00 \text{ L}$, por lo tanto teniendo en cuenta la ecuación (3):

$$\text{ppm} = \frac{m_{\text{st}} (\text{g})}{1000 \text{ L sc}} = \frac{m_{\text{st}} (\text{mg})}{\text{L sc}}$$

Por lo tanto, utilizando esta **aproximación**, una solución cuya concentración es $3,00 \text{ ppm}$, tiene:

$$3,00 \text{ g st}/1000 \text{ L de sc} = 3,00 \text{ mg st}/1,00 \text{ L de sc}$$

En el Cuadro 8.1 resumimos lo tratado en esta sección.

Forma de expresar la concentración		Expresión	Fórmula
porcentaje masa/masa	% m/m	g st / 100 g sc	$\% \text{ m/m} = \frac{m_{\text{st}}}{m_{\text{sc}}} \times 100$
porcentaje masa/volumen	% m/V	g st / 100 cm^3 sc	$\% \text{ m/V} = \frac{m_{\text{st}}}{V_{\text{sc}} (\text{cm}^3)} \times 100$
porcentaje volumen/volumen	% V/V	cm^3 st / 100 cm^3 sc	$\% \text{ V/V} = \frac{V_{\text{st}} (\text{cm}^3)}{V_{\text{sc}} (\text{cm}^3)} \times 100$
molaridad	M	mol st / dm^3 sc	$M = \frac{n_{\text{st}}}{V_{\text{sc}} (\text{dm}^3)}$
molalidad	m	mol st / kg sv	$m = \frac{n_{\text{st}}}{m_{\text{sv}} (\text{kg})}$
fracción molar del st	x_{st}	mol st/(moles totales)	$x_{\text{st}} = \frac{n_{\text{st}}}{n_{\text{st}} + n_{\text{sv}}} = \frac{n_{\text{st}}}{n_{\text{t}}}$
fracción molar del sv	x_{sv}	mol sv/(moles totales)	$x_{\text{sv}} = \frac{n_{\text{sv}}}{n_{\text{sv}} + n_{\text{st}}} = \frac{n_{\text{sv}}}{n_{\text{t}}}$
partes por millón	ppm	n° partes st/ 10^6 partes sc	$\text{mg}_{\text{st}} / \text{kg}_{\text{sc}}$

Cuadro 8.1: Distintas formas de expresar la concentración de las soluciones

Información contenida en la etiqueta de un agua mineral:

NaHCO_3 :

$350 \text{ ppm} = 350 \text{ mg/L}$

CaCl_2 , BaCl_2 y NaCl :

$47 \text{ ppm} = 47 \text{ mg/L}$

CaF_2 :

$1,40 \text{ ppm} = 1,40 \text{ mg/L}$

Na_2SO_4 , CaSO_4 y MgSO_4 :

$239 \text{ ppm} = 239 \text{ mg/L}$

Ejemplo 8.9 - Ejercicio integrador

Se tiene una solución acuosa de HCl 0,73% m/V, cuya densidad es 1,10 g/cm³. Calcular:
a) la molaridad de la solución b) la molalidad c) la fracción molar del soluto.

Resolución

Datos

$$\begin{aligned} \% \text{ m/V (sc)} &= 0,73 \text{ g st/100 cm}^3 \text{ sc} \\ \rho \text{ (sc)} &= 1,10 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

Incógnitas

$$\begin{aligned} M &= n_{\text{st}}/\text{dm}^3 \text{sc} \\ m &= n_{\text{st}}/\text{kg sv} \\ x_{\text{st}} &= n_{\text{st}}/n_{\text{t}} \end{aligned}$$

a) Tenemos que hallar cuántos moles de HCl hay por cada dm³ de esta solución. Como la solución es 0,73% m/V, eso significa que contiene 0,73 g de HCl por cada 100 cm³, o bien 7,30 g de HCl por cada dm³ de solución.

Ahora nos resta saber cuántos moles hay en 7,30 g de HCl. Como la masa molar del HCl es 36,5 g/mol, planteamos:

$$\begin{array}{l} 36,5 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mol de HCl} \\ 7,30 \text{ g} \text{ ----- } x = \frac{7,30 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{36,5 \text{ g}} = 0,200 \text{ mol} \end{array}$$

Por lo tanto, hay 0,200 moles de HCl por cada dm³ de solución. La solución es 0,200 molar = **0,200 M**.

b) Tenemos que hallar la masa de HCl que hay en 1000 g de solvente. Para ello debemos previamente calcular la masa que corresponde a 100 cm³ de la solución.

$$m_{\text{sc}} = V_{\text{sc}} \times \rho_{\text{sc}} = 100 \text{ cm}^3 \times 1,10 \text{ g/cm}^3 = 110 \text{ g}$$

Ahora debemos averiguar la masa de solvente que hay en esos 110 g de solución:

$$m_{\text{sv}} = 110 \text{ g} - 0,73 \text{ g} = 109,27 \text{ g}$$

Como en esta masa de solvente hay disueltos 0,73 g de soluto, podemos calcular la masa de éste que hay disueltos en 1000 g de solvente, mediante el siguiente planteo:

$$\begin{array}{l} 109,27 \text{ g sv} \text{ ----- } 0,73 \text{ g de st} \\ 1000 \text{ g sv} \text{ ----- } x = \frac{1000 \text{ g} \times 0,73 \text{ g}}{109,27 \text{ g}} = 6,68 \text{ g st} \end{array}$$

Ahora calculamos cuántos moles hay en esa masa de soluto, según:

$$n_{\text{st}} = \frac{m}{M} = \frac{6,68 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} = 0,183 \text{ mol}$$

Esta es la cantidad de soluto que hay cada 1000 g de solvente. Es decir, la molalidad de la solución es $0,183 \text{ mol/kg} = 0,183 \text{ m}$.

c) Para calcular la fracción molar del soluto aplicamos la fórmula

$$x_{st} = \frac{n_{st}}{n_{st} + n_{sv}}$$

Para lo cual necesitamos calcular las cantidades de soluto y de solvente. Aprovechando el resultado calculado en b) y teniendo en cuenta que $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$ es:

$$n_{st} = 0,183 \quad \text{y} \quad n_{sv} = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{18,0 \text{ g/mol}} = 55,56 \text{ mol}$$

Reemplazando en la fórmula de la fracción molar es:

$$x_{st} = \frac{0,183}{0,183 + 55,56} = 3,28 \times 10^{-3}$$

$$x_{st} = 3,28 \times 10^{-3}$$

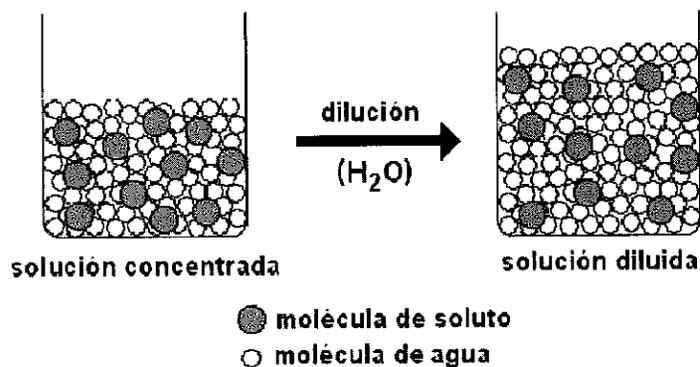
A modo de resumen, en el esquema siguiente se muestran los parámetros que se relacionan en las distintas expresiones usadas. Es útil tenerlos en cuenta para encarar el desarrollo de un cálculo de concentraciones. Según el caso, deberá referirse a 100 g de solución, 100 cm³ de solución, 1,00 dm³ de solución o 1,00 kg de solvente para obtener la expresión de concentración requerida.

	m_{st}	m_{sv}	m_{sc}	n_{st}	V_{st}	V_{sv}	V_{sc}
%m/m	X		X				
% m/V	X						X
% V/V					X		X
M				X			X
m		X		X			
ρ_{sc}			X				X

3. DILUCIÓN Y CONCENTRACIÓN

¿Qué significa diluir?

Diluir una solución significa agregarle solvente para obtener otra solución de menor concentración. La primera se denomina solución concentrada y la segunda solución diluida. La **dilución** de soluciones es una de las operaciones más utilizadas en un laboratorio químico. El proceso de dilución puede representarse, para una solución acuosa, mediante el siguiente esquema de partículas:



Representación submicroscópica del proceso de dilución

En el proceso de dilución se verifica:

- **La masa de soluto en la solución diluida es igual a la masa de soluto en la concentrada.**
En el proceso de dilución sólo se agrega solvente y por lo tanto, la masa de soluto no cambia.
- **La masa de la solución diluida es mayor que la masa de la solución concentrada.**
A la solución concentrada se le agrega solvente para obtener la diluida; por lo tanto, la masa de la solución aumenta.
- **El volumen de la solución diluida es mayor que el volumen de la concentrada.**
A la solución concentrada se le agrega solvente.
- **La concentración de la solución diluida es menor que la concentración de la solución concentrada.**
La solución diluida contiene la misma masa de soluto disuelta en un volumen mayor de solución.

Cuando se diluye una solución, no varía la masa ni la cantidad de soluto, por lo tanto:

$$\begin{aligned} m_{st}(\text{sc concentrada}) &= m_{st}(\text{sc diluida}) \\ n_{st}(\text{sc concentrada}) &= n_{st}(\text{sc diluida}) \end{aligned}$$

Como hemos visto la concentración de una solución (C_{sc}) puede estar expresada de diferentes maneras. Si está expresada en % m/V, el producto $V_{sc} \times C_{sc}$ es:

$$V_{sc} (\text{cm}^3 \text{ sc}) \times C_{sc} (\text{m}_{st}/\text{cm}^3 \text{ sc}) = m_{st}$$

Si la concentración de la solución está expresada en molaridad, el producto $V_{sc} \times C_{sc}$ es:

$$V_{sc} (\text{dm}^3 \text{ sc}) \times C_{sc} (n_{st}/\text{dm}^3 \text{ sc}) = n_{st}$$

En ambos casos el producto $V_{sc} \times C_{sc}$, da la masa o los moles de soluto que, como hemos visto, no cambian con la dilución. Esto significa que este producto tiene el mismo valor en la solución concentrada y en la diluida. Por lo tanto, escribimos:

$$V_c \times C_c = V_d \times C_d \quad (4)$$

Donde V_c y C_c son el volumen y la concentración de la solución concentrada, y V_d y C_d son el volumen y la concentración de la solución diluida. Cuando se utiliza esta ecuación tanto el volumen como la concentración de la solución concentrada y de la diluida, deben expresarse en las mismas unidades.

Ejemplo 8.10

Se prepara un litro de jugo de manzana bebible a partir de 250 cm³ de un jugo concentrado 40,0 % m/V, por agregado de agua. Calcular: a) cuántas veces se diluye el jugo concentrado, b) el % m/V del jugo que se obtiene.

Resolución

a) El n° de veces de la dilución se define como: n_D

$$n_D = \frac{V_d}{V_c} \quad (5)$$

Este cociente suele denominarse factor de dilución de la solución.

Luego: $n_D = 1000 \text{ cm}^3 / 250 \text{ cm}^3 = 4$ veces

b) Datos

$V_{sc} (\text{concentrada}) = 250 \text{ cm}^3$

% m/V = 40,0 g st/ 100 cm³ sc conc.

$V_{sc} (\text{diluida}) = 1,00 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$

Incógnita

% m/V (sc dil) = g st/ 100 cm³ sc

La ecuación (4) es válida si la concentración de ambas soluciones está expresada en relación al volumen de solución.

Para resolver este punto primero debemos averiguar la masa de soluto que hay en los 250 cm³ de jugo concentrado. Para ello, planteamos:

100 cm³ jugo conc.-----contienen-----40,0 g st
 250 cm³ jugo conc.-----contienen-----x = 100 g st

Estos 100 g de soluto también están en el litro de jugo bebible ya que sólo agregamos agua. Luego, aplicando la fórmula de % m/V es:

$$\%m/V = \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \times 100 = 10,0\%$$

La concentración del jugo es **10,0% m/V**.

Este problema también puede resolverse aplicando la ecuación (4), teniendo en cuenta que:

$$V_c = 1000 \text{ cm}^3$$

$$V_d = 250 \text{ cm}^3$$

$$C_c = 40\% \text{ m/V}$$

Si despejamos de (4) la concentración de la solución diluida (C_d), resulta:

$$C_d = \frac{V_c \times C_c}{V_d} = \frac{250 \text{ cm}^3 \times 40\% \text{ m/V}}{1000 \text{ cm}^3} = 10,0\% \text{ m/V}$$

Ejemplo 8.11

A 200 cm³ de solución de NaOH 10,0% m/V, se agrega agua hasta obtener 2,00 L de solución. Calcular la molaridad de la solución diluida. Dato $M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g/mol}$

Resolución

Datos

$$V_{sc}(\text{conc.}) = 200 \text{ cm}^3$$

$$\% \text{ m/V}(\text{conc.}) = 10,0 \text{ g st/ } 100 \text{ cm}^3 \text{ sc}$$

$$V_{sc}(\text{dil.}) = 2,00 \text{ L} = 2000 \text{ cm}^3$$

Incógnita

$$M(\text{dil.}) = n_{st} / \text{dm}^3 \text{ sc}$$

Como la masa de soluto no cambia, conviene calcular qué masa de soluto hay en los 200 cm³ de solución concentrada, ya que conocemos su concentración (10,0 g st/ 100 cm³ sc):

en 100 cm³ sc -----hay----- 10,0 g st
 en 200 cm³ sc -----hay----- x = 20,0 g st

Estos 20,0 g de st están disueltos también en los 2000 cm³ de solución diluida. Para calcular la molaridad es necesario determinar a cuántos moles equivalen estos 20,0 g de st.

Si utilizamos el dato de la masa molar de NaOH = 40,0 g/mol, es:

$$n_{st} = m_{st}/M = 20 \text{ g} / 40 \text{ g/mol} = 0,50 \text{ mol}, \text{ que están disueltos en } 2,00 \text{ L de la solución diluida.}$$

Como el volumen de solución al que se refiere la molaridad es 1000 cm^3 , debemos calcular cuántos moles de soluto hay en este volumen:

en 2000 cm^3 sc (dil.)-----hay----- $0,50 \text{ mol st}$
 en 1000 cm^3 sc (dil.)-----hay----- $x = 0,25 \text{ mol st}$

La molaridad de la solución diluida es $0,250 \text{ mol/L} = \mathbf{0,250 \text{ M}}$.

Otra forma de resolver este problema es aplicando la ecuación (4). Como nos piden la molaridad de la solución diluida, debemos expresar la concentración de la solución concentrada también en molaridad. La cantidad de st que hay en la solución concentrada es:

$$n_{\text{st}} (\text{conc.}) = m_{\text{st}}/M = 10 \text{ g}/40 \text{ g/mol} = 0,25 \text{ mol}$$

En 100 cm^3 de solución concentrada, hay $0,25 \text{ mol}$. Por lo tanto en 1000 cm^3 de esta solución hay $2,5 \text{ mol}$ de st. Es decir, la sc concentrada es $2,50 \text{ M}$. Despejamos la concentración de la solución diluida de la ecuación (4):

$$C_d = \frac{V_c \times C_c}{V_d} = \frac{200 \text{ cm}^3 \times 2,50 \text{ M}}{2000 \text{ cm}^3} = 0,250 \text{ M}$$

Ejemplo 8.12

Se prepara una solución disolviendo $0,500$ moles de NaOH en 180 g de agua. La solución resultante, cuya densidad es $1,10 \text{ g cm}^{-3}$, se diluye 5 veces con agua. Calcular: a) el volumen de la solución concentrada, b) el % m/V de la solución diluida.

Dato: $M (\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g/mol}$.

Resolución

Datos

$n_{\text{st}} (\text{sc conc}) = 0,500 \text{ mol}$
 $m_{\text{sv}} = 180 \text{ g}$
 $\rho (\text{sc conc}) = 1,10 \text{ g cm}^{-3}$

Incógnitas

$V_{\text{sc}} (\text{conc.})$
 % m/V (sc dil.)

a) Para calcular el volumen de la solución concentrada, conocida su densidad, es necesario calcular la masa de solución. Como conocemos la masa de solvente (180 g), calculamos la masa de soluto disuelta a través de su masa molar y con este dato, la masa de solución.

$$n_{\text{st}} = m_{\text{st}}/M \quad \text{y} \quad m_{\text{st}} = n_{\text{st}} \times M = 0,500 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 20 \text{ g}$$

$$\text{de (1): } m_{\text{sc}} = m_{\text{st}} + m_{\text{sv}} = 20 \text{ g} + 180 \text{ g} = 200 \text{ g}$$

Ahora utilizamos el dato de la densidad para calcular el volumen de la solución concentrada despejando de la ecuación (2):

$$V_{\text{sc}} = \frac{m_{\text{sc}}}{\rho_{\text{sc}}} = \frac{200 \text{ g}}{1,10 \text{ g/cm}^3} = 182 \text{ cm}^3$$

b) El % m/V de la solución diluida es $m_{st} / 100 \text{ cm}^3$. Como la masa de soluto es la misma que en la solución concentrada, en la solución diluida también hay 20 g de st. Ahora calculamos el volumen de solución diluida que contiene estos 20 g de soluto, teniendo en cuenta el número de veces de la dilución (n_D) despejándolo de (5):

$$V_d = n_D V_c$$

$$V_d = 5 \times 182 \text{ cm}^3 = 910 \text{ cm}^3.$$

Finalmente, aplicando la fórmula que permite calcular el % m/V, resulta:

$$\% m/V = \frac{m_{st}}{V_{sc} (\text{cm}^3)} \times 100 = \frac{20 \text{ g}}{910 \text{ cm}^3} \times 100 = 2,20 \text{ g}/100\text{cm}^3$$

$$\% m/V = 2,20 \text{ g}/100\text{cm}^3$$

Ejemplo 8.13

Se tienen 60,0 g de de solución acuosa de NaCl 25,0% m/m. Calcular la masa de agua que se le debe agregar para que la concentración sea 5,00 % m/m.

Resolución

Datos

$$m_{sc} = 60,0 \text{ g}$$

$$\% m/m (\text{sc conc.}) = 25,0 \text{ g st}/100 \text{ g sc}$$

$$\% m/m (\text{sc dil.}) = 5,00 \text{ g st}/100 \text{ g sc}$$

Al diluir la solución por agregado de agua la masa de la solución aumenta, de manera que se verifica que: $m_{sc} (\text{dil.}) = m_{sc} (\text{conc.}) + m \text{ H}_2\text{O} (\text{agregada})$.

De donde:

$$m \text{ H}_2\text{O agregada} = m_{sc} (\text{dil.}) - m_{sc} (\text{conc.})$$

Para calcular la masa de H_2O agregada aplicando esta ecuación sólo nos falta calcular la masa de la solución diluida, ya que la masa de la concentrada es dato.

Teniendo en cuenta que la masa de soluto no se modifica por la dilución, calculamos la masa de soluto que hay en la solución concentrada:

$$100 \text{ g sc conc.} \text{-----} \text{contienen-----} 25,0 \text{ g st}$$

$$60,0 \text{ g sc conc.} \text{-----} \text{contienen-----} x = 15,0 \text{ g st}$$

Esta masa de soluto es la misma que hay en la solución diluida cuya concentración es 5,00 g st/100 g sc.

Podemos calcular qué masa de solución diluida contiene los 15,0 g de st:

$$5,00 \text{ g st} \text{-----} \text{están disueltos en -----} 100 \text{ g sc}$$

$$15,0 \text{ g st} \text{-----} \text{están disueltos en -----} x = 300 \text{ g sc}$$

Finalmente, calculamos la masa de agua agregada:

$$m_{\text{H}_2\text{O agregada}} = m_{\text{sc}}(\text{dil.}) - m_{\text{sc}}(\text{conc.})$$

$$m_{\text{H}_2\text{O agregada}} = 300 \text{ g} - 60,0 \text{ g} = 240 \text{ g}$$

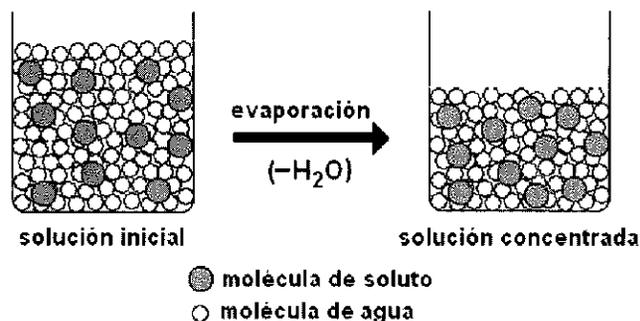
$$m_{\text{H}_2\text{O agregada}} = 240 \text{ g}$$

¿Qué significa concentrar?

Concentrar una solución es un proceso por el cual se obtiene otra solución de mayor concentración.

Este proceso puede realizarse de dos maneras:

- **Agregando soluto.** ($m_{\text{sv}} = \text{constante}$)
Como la masa de soluto aumenta y la de solvente no cambia, la concentración de la solución aumenta.
- **Evaporando solvente.** ($m_{\text{st}} = \text{constante}$)
Aquí como parte del solvente se evapora, y la masa de soluto no cambia, también aumenta la concentración de la solución.



Representación submicroscópica del proceso de concentración por evaporación de solvente.

En el proceso de concentración por evaporación de solvente, se verifica:

- **La masa de soluto en la solución inicial es igual a la masa de soluto en la concentrada, es decir, la masa de soluto no cambia.**
En este proceso de concentración sólo se evapora solvente y por lo tanto la masa de soluto no cambia.
- **La masa de la solución concentrada es menor que la masa de la solución inicial.**
La masa de solución disminuye porque hemos evaporado parte del solvente de la solución inicial, para obtener una solución más concentrada.

Durante el proceso de evaporación se supone que únicamente se produce la evaporación del solvente, ya que se trabaja con solutos no volátiles.

- **La concentración de la solución concentrada es mayor que la concentración de la solución inicial.**

La solución concentrada contiene la misma masa de soluto disuelta en un volumen menor de solución, luego, la concentración de la solución aumenta.

Ejemplo 8.14

Se dispone de 100 g de una solución acuosa 1,00% m/m y se desea obtener a partir de ella una solución 10,0 % m/m. Calcular: a) la masa de soluto que debe agregarse, b) el volumen de agua que debe evaporarse.

Resolución

Datos

$m_{sc} = 100 \text{ g}$
 % m/m (sc inicial) = 1,00 g st/ 100 g sc
 % m/m (sc final) = 10,0 g st/ 100 g sc

Incógnitas

a) m_{st} a agregar
 b) V_{sv} a evaporar

a) La solución inicial es 1,00% m/m y contiene 1,00 g de st y 99,0 g de solvente. Comencemos calculando la masa de soluto que debe contener la solución final, para que sea 10,0 % m/m (10 g st y 90 g sv).

Como la masa de solvente permanece constante, planteamos:

$$\begin{array}{r} 90 \text{ g sv} \text{ -----} 10 \text{ g st} \\ 99 \text{ g sv} \text{ -----} x = 11 \text{ g st} \end{array}$$

Como la solución inicial contiene 1 g de st, para que esta solución sea 10% debemos agregar: $11 \text{ g st} - 1 \text{ g st} = 10 \text{ g st}$. Es decir, se debe agregar **10 g de soluto**.

b) Como se evapora agua, debemos tener en cuenta que la masa de soluto permanece constante. Luego efectuamos los cálculos basados en el st, en la solución final.

$$\begin{array}{r} 10 \text{ g st} \text{ -----} 90 \text{ g sv} \\ 1 \text{ g st} \text{ -----} x = 9 \text{ g sv} \end{array}$$

Este resultado nos indica que la solución final debe estar formada por 1 g st y 9 g de sv. Por lo tanto, debemos evaporar $99 \text{ g sv} - 9 \text{ g sv} = 90 \text{ g sv}$. Como $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$ el volumen de agua que debe evaporarse es **90 cm³**.

Mezcla de soluciones de un mismo soluto

Cuando se mezclan dos soluciones del mismo soluto, de distinta concentración, se obtiene otra solución cuya concentración es intermedia respecto de las iniciales.

Si se mezcla una solución 1 de volumen V_1 y concentración C_1 con otra de volumen V_2 y

concentración C_2 las masas de soluto y los volúmenes de solución pueden sumarse. En la solución final se cumple:

$$m_{\text{stf}} = m_{\text{st1}} + m_{\text{st2}} \quad \text{y} \quad V_{\text{scf}} = V_1 + V_2$$

$$V_{\text{scf}} = V_1 + V_2$$

$$\% \text{ m/V} = \frac{m_{\text{stf}}}{V_{\text{scf}}} \times 100$$

Ejemplo 8.15

Se mezclan 200 cm³ de solución 1,85% m/V de HCl con 300 cm³ de solución de HCl 3,70% m/V. Calcular la concentración de la solución mezcla, expresada como % m/V.

Resolución

Datos

$$V_{\text{sc}} (1) = 200 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{sc}} (2) = 300 \text{ cm}^3$$

$$\% \text{ m/V} (1) = 1,85 \text{ g st/ } 100 \text{ cm}^3 \text{ sc}$$

$$\% \text{ m/V} (2) = 3,70 \text{ g st/ } 100 \text{ cm}^3 \text{ sc}$$

Incógnita

$$\% \text{ m/V (sc final)} = \text{g st/ } 100 \text{ cm}^3 \text{ sc}$$

$$m_{\text{st1}} = 200 \text{ cm}^3 \times 1,85 \text{ g/} 100 \text{ cm}^3 = 3,70 \text{ g}$$

$$m_{\text{st2}} = 300 \text{ cm}^3 \times 3,70 \text{ g/} 100 \text{ cm}^3 = 11,1 \text{ g}$$

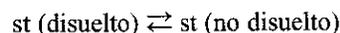
$$m_{\text{stf}} = 3,70 \text{ g} + 11,1 \text{ g} = 14,8 \text{ g}$$

$$V_{\text{f}} = 200 \text{ cm}^3 + 300 \text{ cm}^3 = 500 \text{ cm}^3$$

$$\% \text{ m/V (sc final)} = \frac{14,8 \text{ g}}{500 \text{ cm}^3} \times 100 = 2,96 \text{ g/} 100 \text{ cm}^3$$

4. SOLUCIONES SATURADAS Y SOLUBILIDAD

La capacidad de un solvente de disolver un soluto sólido en determinadas condiciones de presión y temperatura es limitada. Cuando preparamos una solución en determinadas condiciones de presión y temperatura disolviendo un soluto en agua, llega un momento a partir del cual el soluto agregado no se disuelve más. Es decir, no es posible disolver el soluto indefinidamente. A partir de ese instante se establece un estado de equilibrio dinámico entre el soluto disuelto (en solución) y el soluto no disuelto, que representamos por:

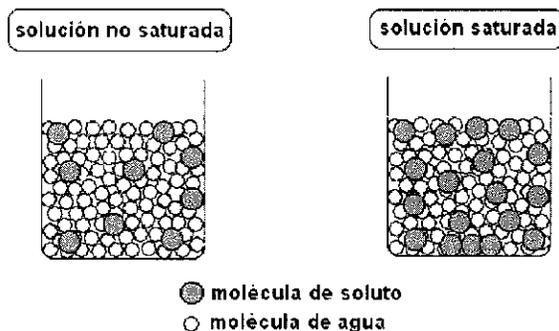


Esto significa que cuando el sistema alcanza este estado de equilibrio, el número de partículas de soluto que cristaliza y el que se disuelve, por unidad de tiempo, es el mismo. La solución que está en contacto con el soluto puro sin disolver, cuando el sistema alcanzó el equilibrio en determinadas condiciones de presión y de temperatura, es una **solución saturada**. La compo-



Cap. 11

sición de la solución saturada permanece constante a menos que se cambien las condiciones de presión o de temperatura.



Es muy frecuente clasificar las soluciones en concentradas o diluidas.

En general, las soluciones concentradas son las que contienen una cantidad de soluto ligeramente menor a la de la solución saturada. Las diluidas tienen una cantidad de soluto mucho menor que la de la solución saturada.

SOLUBILIDAD

Las soluciones que contienen disuelta una cantidad de soluto mayor que la de la solución saturada a la misma temperatura, se denominan **sobresaturadas**. Estas soluciones pueden prepararse, partiendo de soluciones saturadas con exceso de soluto no disuelto y calentando hasta su disolución completa. Luego se enfría la solución muy lentamente hasta alcanzar la temperatura inicial. Estas soluciones son muy inestables y en cierto tiempo el exceso de soluto precipita hasta alcanzar el estado de equilibrio correspondiente a la solución saturada.

Solubilidad

La solubilidad de un soluto en un solvente depende de la naturaleza del soluto, del solvente y de la temperatura. Se expresa por la concentración de la solución saturada.

La solubilidad de un soluto en un solvente es la concentración del soluto en la solución saturada, en determinadas condiciones de presión y temperatura

La presión prácticamente no influye sobre la solubilidad a menos que el soluto sea un gas. Una solución saturada no es siempre una solución de alta concentración, ya que la solubilidad de las sustancias es muy variable. Por ejemplo, el CaSO_4 , es poco soluble en agua. Su solución saturada contiene pequeñas cantidades de soluto disuelto y por lo tanto carece de sentido decir que esta solución es concentrada.

Un gráfico en coordenadas cartesianas en el que se representa la solubilidad de un soluto en función de la temperatura, se denomina **curva de solubilidad del soluto**. Puesto que para la mayoría de los solutos la solubilidad aumenta con la temperatura, la curva de solubilidad es de la forma que mostramos en la Figura 8.2

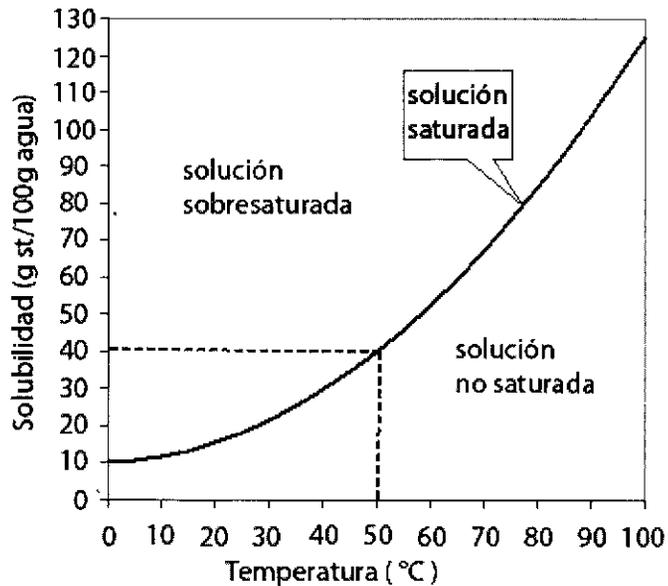


Figura 8.2: Curva de solubilidad

Como podemos apreciar en la figura todos los puntos que se encuentran por encima de la curva corresponden a soluciones sobresaturadas mientras que los que se hallan por debajo representan soluciones no saturadas.

5. SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

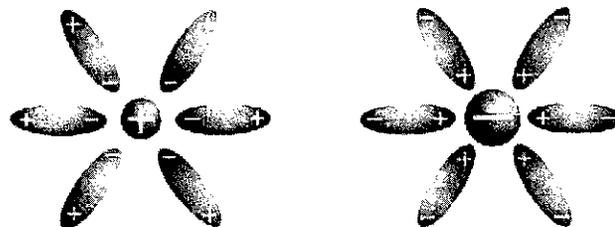
Las propiedades de las soluciones dependen esencialmente de las especies que contiene disueltas. Las soluciones acuosas de sustancias moleculares como la sacarosa, que no conducen la corriente, contienen moléculas individuales de soluto disueltas en moléculas de agua. Es decir, el proceso de disolución implica una separación de las moléculas del soluto por parte del agua, pero sin producir partículas cargadas. Cuando disolvemos azúcar (sacarosa) en agua, las moléculas de sacarosa son rodeadas por algunas moléculas de agua, hidratándose. Las moléculas hidratadas siguen conservando su individualidad, como partículas neutras.

Las principales sustancias solubles en agua son iónicas o constituidas por moléculas polares. La experiencia muestra que las sustancias iónicas, tanto en estado líquido (fundidas) o disueltas en agua conducen la corriente eléctrica. También sustancias polares como el cloruro de hidrógeno (HCl) o el ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), conducen la corriente eléctrica disueltas en agua.

La conducción de la corriente eléctrica a través de una solución es el resultado del movimiento de partículas cargadas. Sobre esta base, el químico sueco Svante Arrhenius postuló que las sustancias electrolíticas cuando se disuelven en agua se disocian en partículas cargadas denominadas iones.

A las sustancias que conducen la corriente eléctrica ya sea en estado líquido o en solución, se las denomina **electrolitos** y en general son ácidos, hidróxidos o sales. Las sustancias que no conducen la corriente disueltas en agua se llaman **no electrolitos**, como el etanol o la sacarosa.

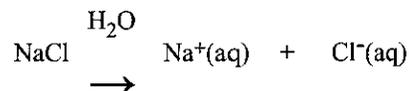
El proceso de disolución de las sustancias iónicas como el hidróxido de sodio (NaOH) o el cloruro de sodio (NaCl), implica la ruptura de retículos cristalinos para separar los iones constitutivos. Por ejemplo, el retículo cristalino de cloruro de sodio (NaCl) está formado por igual número de cationes sodio (Na⁺) y aniones cloruro (Cl⁻). Cuando se disuelve en agua, las moléculas polares de agua se agrupan alrededor del catión Na⁺ orientadas con el extremo negativo del dipolo, y alrededor del anión Cl⁻ orientadas con el extremo positivo. Como resultado de este proceso, la intensidad de la fuerza de la unión entre ambos iones se debilita produciéndose su separación como iones hidratados, o sea rodeados por moléculas de agua. En la figura siguiente representamos esquemáticamente dichos iones hidratados.



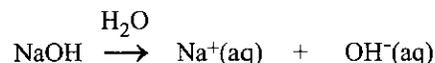
Iones Na⁺ y Cl⁻ hidratados

En los iones hidratados se presentan fuerzas de atracción electrostáticas ion-dipolo.

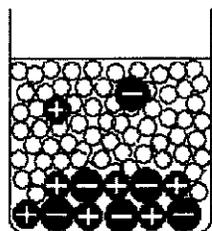
El proceso de disociación del NaCl en agua, que produce iones hidratados, podemos representarlo simbólicamente:



Del mismo modo representamos la disociación del NaOH, en agua:



Cuando se introducen dos electrodos en la solución y se conectan a los polos positivo y negativo de un generador de corriente, los iones Na⁺ son atraídos por el electrodo negativo (cátodo) y los iones Cl⁻ por el positivo (ánodo). De este modo en la solución hay un desplazamiento de cargas entre los electrodos. A su vez, la corriente es transportada a través del cable conductor por los electrones del metal.

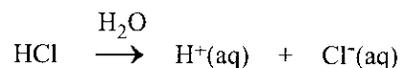


● ion cloruro
⊕ ion sodio

Proceso de disolución del NaCl en agua

La conducción de la corriente eléctrica en la solución se debe al movimiento de los iones entre los electrodos, con el consiguiente transporte de masa y carga eléctrica. Los iones positivos (cationes) se dirigen hacia el cátodo (electrodo negativo) y los iones negativos (aniones) hacia el ánodo (electrodo positivo).

También se producen iones cuando disolvemos algunas sustancias moleculares, como los ácidos, en agua. El cloruro de hidrógeno (HCl) está constituido por moléculas neutras que no conducen la corriente eléctrica ni en estado sólido, ni líquido ni gaseoso. No obstante, cuando se lo disuelve en agua, la solución resultante es conductora de la corriente. Esto se debe a que las moléculas de agua interactúan con las del HCl, debilitando la unión covalente entre los átomos de hidrógeno y de cloro, provocando la ionización de la molécula. Como el átomo de cloro es el más electronegativo la ionización produce el ion Cl^- y el ion H^+ hidratados, como representamos a continuación:



Los iones formados conducen la corriente eléctrica en la solución.

Electrolitos fuertes y débiles

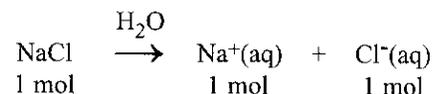
La experiencia nos muestra que no todos los electrolitos disueltos conducen la corriente eléctrica en igual medida. Como en la solución la corriente es conducida por el movimiento de los iones, la intensidad será mayor cuantos más iones haya en la solución. La cantidad de iones disueltos depende esencialmente de la naturaleza del electrolito y de su concentración en la solución. Este hecho puede interpretarse suponiendo que cuando diversos electrolitos se disuelven en agua se disocian en distinta proporción, originando un número diferente de iones en la solución. Esto permite clasificar a los electrolitos en fuertes y débiles.

Electrolitos fuertes

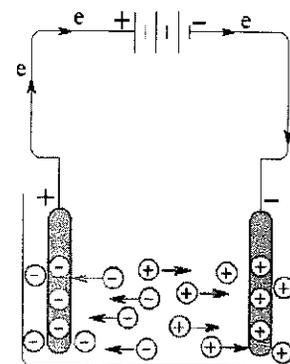
Los electrolitos fuertes son aquellos que cuando se disuelven en agua se disocian completamente en iones. Esto significa que una vez que el electrolito está disuelto en agua, sólo hay iones y agua en la solución. Son ejemplos de electrolitos fuertes, prácticamente todas las sales (NaCl , Na_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{-COONa}$), la mayoría de los ácidos inorgánicos (HCl , HBr , HI , HClO_4 , HNO_3) y los hidróxidos (LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Veamos algunos ejemplos del proceso de disolución de distintos electrolitos fuertes en agua.

- La ecuación que representa la reacción de disociación de la sal NaCl en agua es:



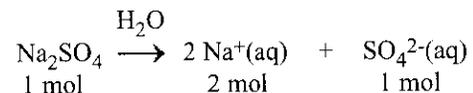
La flecha única indica que la disociación del NaCl en agua es completa. Esto significa que luego que ha ocurrido el proceso de disociación no quedan unidades de NaCl sin disociar, ya que se han transformado completamente en los iones Na^+ y Cl^- . La ecuación nos indica que



Conducción de la corriente eléctrica

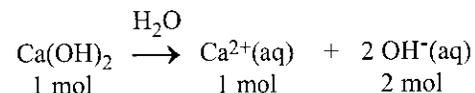
como resultado de este proceso, por cada mol de NaCl que se disuelve en agua, se forma 1 mol de iones Na^+ y 1 mol de iones Cl^- .

- La disociación de la sal Na_2SO_4 en agua, podemos representarla por:



Luego que ha ocurrido el proceso de disociación en agua, no quedan unidades de Na_2SO_4 sin disociar y por cada mol de Na_2SO_4 que se disuelve en agua, se forman 2 moles de iones Na^+ y 1 mol de iones SO_4^{2-} .

- Del mismo modo, la disociación de un hidróxido como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la representamos según:



Luego que ha ocurrido el proceso de disolución, por cada mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto, se producen 1 mol de iones Ca^{2+} y 2 moles de iones OH^- .

La teoría de la disociación iónica nos permite calcular fácilmente la concentración de iones que se producen cuando se disuelve en agua un electrolito fuerte.

Ejemplo 8.16

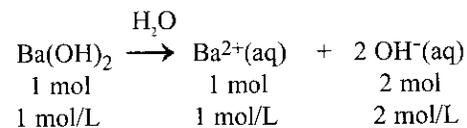
Se disuelven en agua 0,0500 mol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hasta obtener 500 mL de solución. Calcular la concentración molar de las especies iónicas producidas.

Resolución

Primero debemos calcular la molaridad de la solución, que nos indica cuántos moles de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se disolvieron por cada litro de solución:

$$M = \text{moles}/V_{\text{sc}} = 0,0500 \text{ mol}/0,500 \text{ L} = 0,100 \text{ mol/L} = 0,100 \text{ M}$$

La ecuación de disociación en agua es:



De acuerdo con la ecuación, planteamos,

- **Para el ion Ba^{2+} :**

1 mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ----- producen----- 1 mol/L de Ba^{2+}

0,1 mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ----- producen----- 0,1 mol/L de $\text{Ba}^{2+} = 0,100 \text{ M}$

La concentración molar de ion Ba^{2+} es: **0,100 M**

• Para el ion OH⁻:

1 mol/L Ba(OH)₂-----producen----- 2 mol/L de OH⁻
 0,1 mol/L Ba(OH)₂-----producen----- 2 × 0,1 mol/L de OH⁻ = 0,200 M

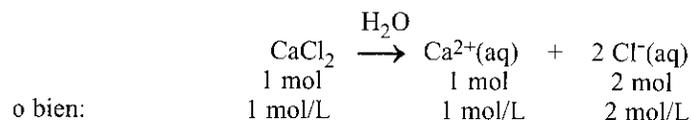
La concentración molar de ion OH⁻ es: **0,200 M**

Ejemplo 8.17

La concentración de ion cloruro de una solución de CaCl₂ es 0,500 M. Calcular la molaridad de la solución.

Resolución

La ecuación de disociación en agua de esta sal es:



2,00 mol/L Cl⁻-----proviene de ----- 1,00 mol/L de CaCl₂

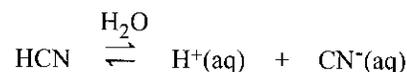
0,500 mol/L Cl⁻-----proviene de ----- x = 0,500/2 mol/L = 0,25 M

La concentración molar de la solución es: **0,25 M**

Electrolitos débiles

Los electrolitos débiles son aquellos que al disolverse en agua se disocian sólo parcialmente en iones. Es decir, que luego de producido el proceso de disolución, hay algunos iones y muchas moléculas de soluto sin disociar en equilibrio. Ejemplos: algunos ácidos inorgánicos (H₂S, H₂CO₃, HNO₂, H₃PO₄), algunos hidruros no metálicos (NH₃, PH₃, AsH₃), la mayoría de los ácidos orgánicos (HCOOH, CH₃-COOH, C₆H₅-COOH) y las aminas (NH₂OH, CH₃NH₂, C₆H₅NH₂).

Cuando se disuelven electrolitos débiles en agua, éstos generan muy pocos iones y predominan en la solución las especies moleculares que permanecen sin disociar. La ionización de un ácido débil como el HCN en agua, en principio, la representamos así:



La flecha doble indica que dado que el HCN es un ácido débil, la ionización no es completa. Luego que ha ocurrido el proceso de disolución de HCN en agua hay iones H⁺, iones CN⁻ y también quedan moléculas de HCN sin ionizar.

La experiencia muestra que las soluciones de electrolitos débiles conducen la corriente eléctrica con distinta intensidad. Esto nos permite inferir que hay algunos electrolitos débiles más fuertes que otros. La intensidad de la conducción eléctrica depende del número de partículas cargadas que el electrolito produce en solución. Luego, entre los electrolitos débiles será más fuerte el que produzca mayor número de partículas cargadas en soluciones de igual concentración.

Que un electrolito sea fuerte o# débil depende de su naturaleza.



Cap. 12

6. PROPIEDADES COLIGATIVAS

Tanto sustancias moleculares como iónicas son capaces de disolverse en solventes diversos para formar soluciones, con muchas de las cuales estamos en contacto a diario. Cuando se pone a hervir agua en una olla, y se alcanza el punto de ebullición (100 °C), un agregado de sal al sistema hará que la ebullición cese (para luego volver a ebullición si se sigue calentando); es de uso común en zonas de bajas temperaturas agregar sal sobre las carreteras cubiertas de hielo para así fundirlo (lo cual se logra incluso a temperaturas tan bajas como -21 °C).

El agregado de sal al agua líquida o al agua sólida de los ejemplos anteriores produce diferencias en los puntos de ebullición o de fusión de los sistemas. Experimentalmente se verifica que se obtiene el mismo efecto independientemente del tipo de sal usada.

Las propiedades de una solución líquida que dependen únicamente de la concentración de partículas de soluto disueltas y no del tipo de soluto se conocen como propiedades coligativas. Es importante remarcar que los solutos disueltos deben estar únicamente en la fase líquida (por ejemplo, soluciones de sal común o de azúcar en agua).

Estas propiedades fueron muy útiles históricamente para las primeras investigaciones sobre los electrolitos. Actualmente se las aprovecha sobre todo para determinar las masas molares de sustancias complejas, fundamentalmente en compuestos de interés biológico (proteínas y enzimas).

Descenso de la presión de vapor

Si introducimos un líquido puro A en un recipiente cerrado al que se le ha retirado todo el aire, al cabo de un tiempo ocurrirá que parte de las moléculas del líquido han pasado a la fase vapor. La presión que ejerce ese gas, a una dada temperatura, se denomina presión de vapor del líquido puro, p_A^0 . La presión de vapor de un líquido es una característica del mismo para cada temperatura, y aumenta con la misma.

Si al líquido A se le agrega un soluto S (no volátil, o sea que cuyas moléculas no pasarán a la fase vapor) y se forma una solución, la presión de vapor resulta disminuida en una proporción que está relacionada con la concentración de ese soluto en la solución, a través de la fracción molar del solvente:

$$p_A = x_A \cdot p_A^0 \quad (\text{donde } x_A + x_S = 1)$$

El descenso de la presión de vapor de un solvente al agregar el soluto no volátil es un ejemplo de propiedad coligativa, ya que no importa la identidad del soluto disuelto, sino únicamente la composición de la solución.

La Ley de Raoult analiza el caso general de solvente y soluto volátiles, donde la presión de vapor total del sistema se debe a la contribución de cada componente, cada uno se calcula con la misma ecuación. Se dice que una solución es ideal cuando ambos componentes, soluto y solvente, cumplen con la ley de Raoult

Ascenso ebulloscópico

Consiste en la elevación del punto de ebullición de una solución, en comparación con el punto de ebullición del solvente puro. La magnitud de ese ascenso está relacionada con la concentración del soluto y con la naturaleza del solvente (no del soluto).

La expresión que permite calcular la magnitud de esa diferencia de temperaturas es:

$$\Delta T_e = k_e m_{st} \quad \text{donde } \Delta T_e = T_{eb \text{ solución}} - T_{eb \text{ solvente}}$$

k_e es la llamada constante ebulloscópica, que es característica del solvente, y se expresa equivalentemente en unidades de °C/mol/kg ó K/mol/kg.

m_{st} es la concentración molal de partículas del soluto en la solución (cantidad de partículas de soluto cada 1000 g de solvente).

Ejemplo 8.18

Se disuelven 6,00 g de glucosa en 250 mL de agua. ¿Cuál será el punto de ebullición de la solución, sabiendo que k_e del agua es 0,513 °C/mol/kg?

Resolución: la fórmula molecular de la glucosa es $C_6H_{12}O_6$, por lo tanto se puede calcular su masa molar, que resulta ser de 180 g/mol. Sabiendo esto, la cantidad de soluto disuelto es:

$$6,00 \text{ g} / 180 \text{ g/mol} = 0,0333 \text{ mol}$$

Ya que la densidad del agua es 1,00 g/mL, la masa de solvente utilizada es de 250 g, por lo cual se puede calcular la molalidad del soluto:

$$250 \text{ g de agua} \dots\dots\dots 0,0333 \text{ mol st}$$

$$1000 \text{ g de agua} \dots\dots\dots x = 0,133 \text{ mol st, por lo tanto la solución es } 0,133 \text{ m}$$

Como el soluto no se disocia en agua, la molalidad de partículas disueltas es igual a 0,133 m.

Aplicando la expresión para el ascenso ebulloscópico,

$$\Delta T_e = k_e m_{st} = 0,513 \text{ °/mol/kg} \cdot 0,133 \text{ mol/kg} = 0,068 \text{ °C}$$

Esto significa que la temperatura de ebullición de la solución (teniendo en cuenta que la temperatura de ebullición del agua pura es 100 °C) será de **100,068°C**.

Descenso crioscópico

Consiste en la disminución del punto de congelación de una solución, en comparación con el punto de fusión del solvente puro.

La expresión para calcular la magnitud de esa disminución es similar a la del ascenso ebulloscópico:

$$\Delta T_f = k_f m_{st} \quad \text{donde } \Delta T_f = T_{fusión \text{ solvente}} - T_{fusión \text{ solución}}$$

k_f es la llamada constante crioscópica, que es característica del solvente, y se expresa equivalentemente en unidades de °C/mol/kg ó K/mol/kg.

m_{st} es la concentración molal de partículas del soluto en la solución

El agua, cuyas temperaturas de ebullición y fusión normales son 100 y 0 °C, tiene un valor de k_f de 1,86 y un valor de k_e de 0,513.

El tetracloruro de carbono (CCl_4) cuyas temperaturas de ebullición y fusión normales son 76,5 y -23,0 °C, tiene un valor de k_f de 29,8 y un valor de k_e de 5,26.

Los valores de k_e y k_f dependen de las características del solvente.

A los radiadores de los automóviles se les suelen agregar sustancias (por ejemplo, 1,2-etanodiol) que se disuelven y hacen que la solución circulante congele a una temperatura más baja y hierva a una más alta, lo cual es una ventaja para su funcionamiento en condiciones de gran variabilidad de temperaturas estacionales.

Ejemplo 8.19

Se disuelven 5,25 g de NaCl en 100 g de agua. Calcular la temperatura de fusión del sistema, sabiendo que el valor de k_f del agua es $1,86\text{ }^\circ\text{C/mol/kg}$

Resolución:

La molalidad de la solución puede calcularse a partir de la cantidad de NaCl (cuya masa molar es $58,5\text{ g/mol}$) disuelta en 1000 g de solvente:

$$n_{st} = 5,25\text{ g} / 58,5\text{ g/mol} = 0,0897\text{ mol}$$

Estos moles de soluto están disueltos en 100 g de agua, o sea que en 1000 habrá $0,897\text{ mol}$, y la solución es entonces $0,897\text{ m}$.

Como el NaCl se disocia en dos iones por cada unidad fórmula, la molalidad de partículas disueltas es

$$2 \times 0,897\text{ m} = 1,79\text{ m}$$

Aplicando la expresión para el descenso crioscópico:

$$\Delta T_f = k_f m_{st} = 1,86\text{ }^\circ\text{C/mol/kg} \cdot 1,79\text{ mol/kg} = 3,33\text{ }^\circ\text{C}$$

Esto significa que la temperatura de fusión del sistema disminuye $3,33\text{ }^\circ\text{C}$, y como la temperatura de fusión del agua es $0,0\text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura buscada es $-3,33\text{ }^\circ\text{C}$.

Presión Osmótica

Se denomina ósmosis al pasaje de sustancias a través de una membrana semipermeable. Muchas membranas tienen poros que dejan pasar moléculas o iones de cierto tamaño pero no de otros, por eso se denominan semipermeables.

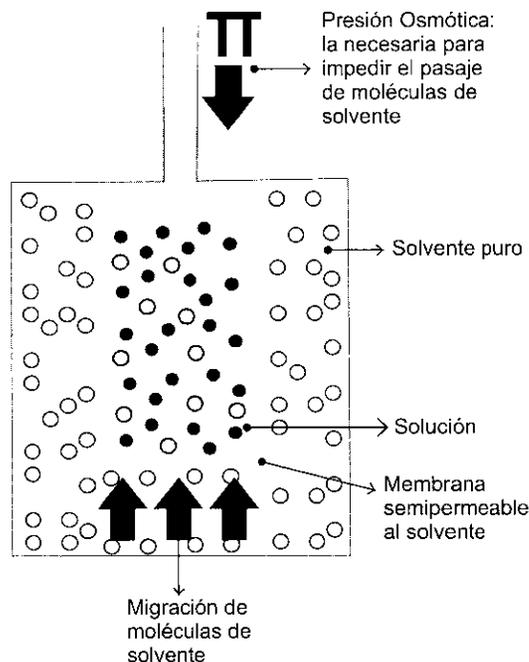
Si se tienen dos recipientes conectados por una membrana semipermeable (capaz de permitir únicamente el pasaje de moléculas de solvente), y en uno se coloca una solución diluida y en el otro una solución más concentrada, se verifica que ocurre un pasaje de moléculas de solvente desde el compartimiento que contiene la solución más diluida hacia la solución más concentrada, hasta que llega un momento en que las concentraciones se igualan.

Si uno de los recipientes contiene el solvente puro, sus moléculas atravesarán la membrana hacia la solución. Si tenemos un recipiente con agua y sumergimos en él otro que contiene una solución acuosa de sal, cerrado por una membrana semipermeable que permite el paso del agua pero no de la sal, el agua atraviesa la membrana hacia la solución. Este pasaje no se detendrá a menos que se ejerza una presión adicional a la atmosférica sobre la solución. **La presión adicional necesaria para evitar el pasaje de solvente a la solución se denomina presión osmótica.**

La presión osmótica de una solución, π , se puede calcular en función de la temperatura y la concentración del soluto en la solución:

$$\pi = c.R.T$$

Donde c es la concentración molar de la solución, R la constante de los gases, y T la temperatura del sistema. Esta expresión es válida para soluciones acuosas diluidas.



Como hemos comentado, las propiedades coligativas se utilizan para medir masas molares de sustancias, sobre todo moléculas de interés biológico. La presión osmótica es la propiedad más utilizada para medir masas molares, ya que en la práctica se puede medir con mayor precisión una presión que un pequeño aumento o disminución de temperatura.

Ejemplo 8.20

Se prepara una solución acuosa que contiene 2,50 %m/V de una proteína. Se determina que la presión osmótica es $2,37 \cdot 10^{-2}$ atm, a 27 °C. ¿Cuál es la masa molar de la proteína?

Resolución:

Utilizando la expresión para la presión osmótica en función de la concentración, se puede despejar c:

$$c = \pi / R.T = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ atm} / (0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/ mol K} \cdot 300 \text{ K})$$

De lo cual se obtiene el valor de $c = 9,63 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, o sea que la solución es $9,63 \cdot 10^{-4}$ M. Trabajando con las distintas formas de expresar la concentración de las soluciones:

$$\begin{aligned} 1000 \text{ mL} & \dots\dots\dots 9,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ 100 \text{ mL} & \dots\dots\dots x = 9,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Esto significa que } 2,50 \text{ g de proteína equivalen a } 9,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ 9,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol} & \dots\dots\dots 2,50 \text{ g} \end{aligned}$$

$$1 \text{ mol} \dots\dots\dots x = 25.961 \text{ g. O sea, la masa molar de la proteína es } 25.961 \text{ g/mol}$$

El factor i de van't Hoff

Una medida del grado en que los electrolitos se disocian es el factor de van't Hoff. Este factor fue propuesto por este famoso químico, estudiando la relación entre el valor real de una propiedad coligativa y el valor calculado suponiendo que la sustancia no se disocia.

Para una sal, el valor ideal puede obtenerse analizando la fórmula del compuesto. Por ejemplo, para el NaCl ese factor es 2 (como lo analizamos cuando estudiamos los electrolitos fuertes). Para el K₂SO₄, que se disocia en dos iones K⁺ y un ion SO₄²⁻, el factor será 3. La contribución de van't Hoff fue demostrar que no todos los electrolitos se disocian totalmente, estudiando las variaciones en las propiedades coligativas (valores calculados frente a valores reales). Así por ejemplo, el valor i para soluciones 0,01 m de NaCl es 1,94, mientras que para el MgSO₄ es 1,53. En los cálculos, si no se conoce el valor de i se toma el ideal.

La presión osmótica de la sangre a 37 °C es de 7,65 atm. Una solución isoosmótica (que tiene la misma presión) debe contener aproximadamente 54 g/L de glucosa o 8,8 g/L de NaCl.

La solución estéril de cloruro de sodio en agua 0,9% m/V se conoce como solución fisiológica.

EJERCICIOS

Considerar que las soluciones son acuosas y están a 25°C, a menos que se indique lo contrario, y que en las mezclas de soluciones los volúmenes son aditivos.

- 1_ Calcular la masa de un soluto que se necesita para preparar:
 - a) 50,0 g de solución 10,0% m/m.
 - b) 50,0 cm³ de solución que contenga 0,200 g de soluto por cm³ de solución.
 - c) 150 cm³ de solución 5,00% m/V.

- 2_ Se tiene una solución 5,00% m/m. Calcular:
 - a) la masa de dicha solución que contiene 1,00 g de soluto.
 - b) la masa de solvente correspondiente.

- 3_ Calcular la masa de soluto necesaria para preparar 100 cm³ de solución 10,0% m/V.

- 4_ Se quiere preparar una solución acuosa de NaCl (sal de cocina) al 10,0% m/m y se dispone de 50,0 g de sal. Calcular:
 - a) la masa de solución que puede prepararse.
 - b) la masa de agua necesaria.

- 5_ Se prepara una solución disolviendo 33,0 g de sacarosa (azúcar común) en 132 g de agua. La densidad de la solución es 1,10 g/cm³. Calcular su concentración expresada en:
 - a) % m/m
 - b) % m/V
 - c) gramos de sacarosa/100 g de agua.

- 6_ Una solución acuosa de H₂SO₄ 50,0% m/m tiene una densidad de 1,40 g/cm³. Determinar:
 - a) % m/V
 - b) el volumen de solución que contiene 35,0 g de H₂SO₄

- 7_ Una persona adulta bebe durante un almuerzo dos vasos de vino de 125 cm³ cada uno. La etiqueta de la botella de vino indica que su graduación alcohólica es 13°. Calcular el volumen de alcohol ingerido por esa persona.

- 8_ Dadas las siguientes afirmaciones indicar si son verdaderas o falsas:
 - a) Para soluciones muy diluidas, la molaridad y la molalidad son aproximadamente iguales.
 - b) La fracción molar del solvente en una solución extremadamente diluida es casi igual a 1.

- 9_ Determinar cuántos moles de soluto hay en 50,0 cm³ de cada una de las siguientes soluciones acuosas:
 - a) Solución de H₂SO₄ 10,0% m/V.
 - b) Solución de Na₂SO₄ 20,0% m/V.
 - c) Solución de HNO₃ 12,0% m/m (ρ = 1,10 g/cm³).
 - d) Solución de Ca(OH)₂ 2,00 M.

- 10_ El ácido sulfúrico es el producto químico de mayor aplicación industrial. Es utilizado en la fabricación de sulfato de aluminio, fertilizantes y detergentes. La concentración de una solución de H_2SO_4 comercial es aproximadamente 98% m/m y su densidad $1,84 \text{ g/cm}^3$. Calcular:
- molaridad
 - molalidad
 - fracción molar del soluto.
- 11_ El sulfuro de sodio es utilizado como agente para depilar pieles en las curtiembres. Se tiene una solución de Na_2S 11,0% m/V cuya densidad es $1,05 \text{ g/cm}^3$. Calcular M, m y x para dicha solución.
- 12_ Calcular a qué volumen deben diluirse $10,0 \text{ cm}^3$ de una solución acuosa 20,0% m/V, para obtener otra solución 5,00% m/V.
- 13_ Se dispone de $50,0 \text{ cm}^3$ de una solución 20,0% m/m y densidad $1,20 \text{ g/cm}^3$, ¿qué volumen de solución 10,0% m/V, puede prepararse por dilución de la anterior?
- 14_ A una solución de H_2SO_4 0,250 M se le agrega agua hasta un volumen final de 100 cm^3 . La solución resultante es 0,100 M. ¿Cuál era el volumen inicial de la solución?
- 15_ El agua lavandina es esencialmente una solución acuosa de hipoclorito de sodio (NaClO). Se diluyen $10,0 \text{ cm}^3$ de lavandina 12,3% m/V, 5 veces con agua. ¿Cuál es la molaridad de la solución resultante?
- 16_ La concentración de la solución de HCl comercial es aproximadamente 36% m/m y su densidad $1,18 \text{ g/cm}^3$. ¿Qué volumen de esta solución debe tomarse para preparar una solución 1,00 M en un matraz aforado de 500 cm^3 , por agregado de agua?
- 17_ El hidróxido de sodio, conocido en la industria como soda cáustica, es un reactivo utilizado en la fabricación de jabones, detergentes y papel. Se tiene una solución de NaOH al 10,0% m/m cuya densidad es $1,20 \text{ g/cm}^3$. Calcular el volumen de agua que deberá agregarse para obtener 240 cm^3 de solución 0,100 M.
- 18_ Se tienen dos soluciones acuosas de HCl en sendos recipientes A y B. La solución del recipiente A es 10,0% m/V y $\rho = 1,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La solución del recipiente B es 2,00 M. Calcular:
- El % m/V de la solución del recipiente B.
 - La molalidad de la solución A.
 - El volumen de agua que debe agregarse a 100 cm^3 de la solución más concentrada para que las concentraciones en A y B sean iguales.
- 19_ Se tiene $1,00 \text{ dm}^3$ de una solución de NaOH cuya densidad es $1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Se evapora solvente hasta que se obtienen 800 cm^3 de solución 2,50 M. Calcular la concentración de la solución original expresada en % m/m.
- 20_ Se agregan 10,0 g de bromuro de sodio (NaBr) sólido a 500 cm^3 de solución acuosa de dicha sal al 15,0% m/m y $\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$. Calcular el porcentaje m/m de la solución final.
- 21_ Se mezclan 300 cm^3 de solución de KCl 10,0% m/V con 200 cm^3 de solución del mismo soluto 35,0% m/V. Calcular la molaridad de la solución resultante.

- 22_ Se mezclan 22,0 g de una solución A de HCl 21,9% m/V y $\rho = 1,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con otra solución B del mismo soluto. Se obtienen $67,0 \text{ cm}^3$ de solución 2,00 M. Calcular la molaridad de la solución B.
- 23_ Dada una solución $1,50 \times 10^{-5} \text{ M}$ de carbonato de potasio (K_2CO_3):
- calcular la concentración molar del ion carbonato.
 - calcular la concentración del ion K^+ , en mg/L.
- 24_ Se disuelven 16,4 g de Na_3PO_4 en agua hasta obtener 2,00 L de solución. Calcular:
- la concentración molar de ion PO_4^{3-} .
 - la concentración molar de ion Na^+ .
- 25_ La concentración de ion K^+ en una solución de K_2SO_4 es 0,200 M. Calcular la concentración de la solución expresada en % m/V.
- 26_ Se mezclan $20,0 \text{ cm}^3$ de solución 0,150 M de Na_2SO_4 , con $30,0 \text{ cm}^3$ de solución 0,200 M de NaCl.
- Indicar todas las especies presentes en la solución final.
 - Calcular la concentración molar del ion Na^+ en la solución final.
- 27_ Se mezclan 100 cm^3 de solución 0,100 M de K_2SO_4 con 100 cm^3 de solución de KCl 0,25 M y cierto volumen solución de K_3PO_4 0,0250 M, obteniéndose 400 cm^3 de solución. Calcular la concentración molar de K^+ en la solución resultante.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- | | | | | | |
|-----|--|-----|--|-----|---|
| 1_ | a) 5,00 g b) 10,0 g c) 7,50 g | 11_ | a) 1,41 M b) 1,50 m c) 0,0263 | 20_ | 16,5% m/m |
| 2_ | a) 20,0 g b) 19,0 g | 12_ | 40,0 cm^3 | 21_ | 2,68 M |
| 3_ | 10,0 g | 13_ | 120 cm^3 | 22_ | 0,300 M |
| 4_ | a) 500 g b) 450 g | 14_ | 40,0 cm^3 | 23_ | a) $1,50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
b) 1,17 mg/L |
| 5_ | a) 20,0% b) 22,0% c) 25,0 g | 15_ | 0,330 M | 24_ | a) 0,0500 M
b) 0,150 M |
| 6_ | a) 70,0% b) 50,0 cm^3 | 16_ | 43,0 cm^3 | 25_ | 1,74 % m/V |
| 7_ | 32,5 cm^3 | 17_ | 232 cm^3 | 26_ | b) 0,240 M |
| 9_ | a) 0,051 mol b) 0,070 mol
c) 0,105 mol d) 0,100 mol | 18_ | a) 7,30% m/V b) 2,74 m c) 37,0 cm^3 | 27_ | 0,150 M |
| 10_ | a) 18,4 M b) 500 m c) 0,900 | 19_ | 7,41% m/m | | |

10 | LOS CAMBIOS QUÍMICOS

1. INTRODUCCIÓN
2. ECUACIONES Y REACCIONES
 - Ecuaciones químicas
 - Reacciones químicas
3. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS
 - El reactivo limitante
 - Pureza de los reactivos
 - Rendimiento de una reacción
4. REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS

1. INTRODUCCIÓN

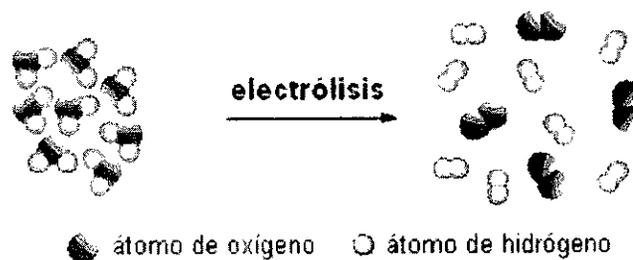
En este capítulo estudiaremos las transformaciones químicas que se producen en la materia y explicaremos los cálculos relacionados.

El crecimiento de las plantas, la fermentación de la leche, las modificaciones que se producen en los alimentos que consumimos, son ejemplos de cambios químicos producidos por organismos vivos. Cada vez que encendemos una vela, quemamos carbón, madera, aceite o cualquier combustible al aire, se produce una transformación química denominada combustión. Los productos de la combustión (dióxido de carbono y agua) son sustancias que no tienen semejanza alguna con las que les dieron origen.

Todos los procesos descriptos, conocidos como reacciones químicas, tienen las siguientes características:

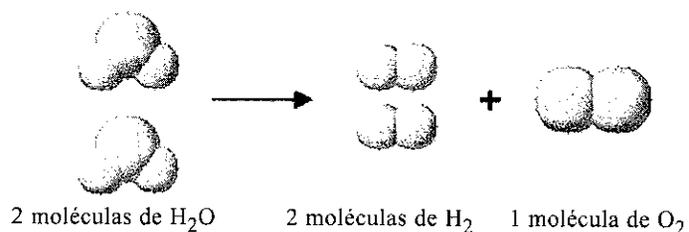
- Las sustancias presentes inicialmente, denominadas reactivos, se transforman durante la reacción dando origen a otras sustancias llamadas productos.
- Las propiedades de estos productos de la reacción son distintas a las de los reactivos que los originaron.
- Durante el transcurso de una reacción química, se libera o absorbe energía.
- Desde el punto de vista submicroscópico, las reacciones químicas consisten en un reordenamiento de átomos como consecuencia de la ruptura y formación de enlaces químicos.

Por ejemplo, en la descomposición del agua mediante la electrólisis, se producen hidrógeno y oxígeno gaseosos. Este proceso podemos estudiarlo a nivel molecular considerando un esquema de partículas. A la izquierda se representan ocho moléculas de agua que se someten al proceso de electrólisis.



A la derecha se hallan los productos de la reacción, que son cuatro moléculas de oxígeno (O_2) y ocho de hidrógeno (H_2). Por cada molécula de O_2 que se produce se forman dos de H_2 . El proceso implica la ruptura de las uniones O-H de las moléculas de agua y la formación de los enlaces O-O correspondientes a las moléculas de oxígeno y H-H a las de hidrógeno.

Como dos moléculas de agua dan origen a dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno, la reacción de descomposición del agua podemos representarla a nivel molecular, de la siguiente manera:



2. ECUACIONES Y REACCIONES

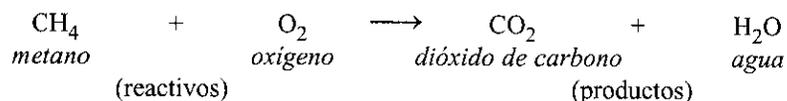
Ecuaciones químicas

Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas, que son expresiones que indican la naturaleza y cantidad de los reactivos y de los productos que intervienen en la reacción, y tienen las siguientes características:

- Las fórmulas de los reactivos se escriben a la izquierda de la ecuación y las de los productos a la derecha, separadas por una flecha que indica hacia dónde evoluciona la reacción.

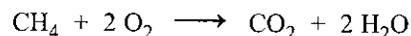


Por ejemplo, la reacción de combustión del gas metano (CH₄) con el oxígeno del aire, que se produce cada vez que encendemos la hornalla de la cocina, forma como productos dióxido de carbono y agua gaseosos. Este proceso puede representarse por la ecuación:



- Las ecuaciones químicas deben cumplir con la ley de conservación de la masa (Ley de Lavoisier). Es decir, la masa total de las sustancias reaccionantes debe ser igual que la masa total de los productos de la reacción.

Como las sustancias están formadas por átomos, el número de átomos de cada elemento debe ser el mismo en ambos miembros de la ecuación. Para ello es necesario colocar un coeficiente adecuado delante de cada sustancia, como indicamos a continuación:



En esta ecuación podemos observar que hay el mismo número de átomos de cada elemento en ambos miembros: uno de C, cuatro de H y cuatro de O.

Debido a que la masa total se conserva, la masa de metano más la de oxígeno consumidos debe ser igual a la masa total de dióxido de carbono y agua. En efecto, utilizando las masas molares de cada sustancia tenemos:

$$\begin{aligned}
 \text{masa total de reactivos} &= 16 \text{ g} + 2 \times 32 \text{ g} = 80 \text{ g} \\
 \text{masa total de productos} &= 44 \text{ g} + 2 \times 18 \text{ g} = 80 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$M(\text{CH}_4) = 16 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$$

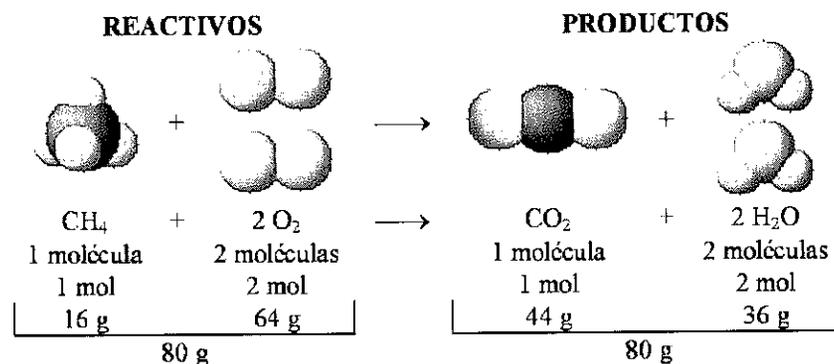
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$$

Una ecuación química en la que el número de átomos de cada elemento es el mismo en ambos miembros, es una **ecuación balanceada o igualada**. Los coeficientes de la ecuación balanceada, son números que relacionan las cantidades de las sustancias que intervienen en la reacción y se denominan **coeficientes estequiométricos**.

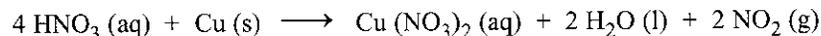
Como el número de partículas de una sustancia y los moles de partículas son directamente proporcionales, los coeficientes estequiométricos indican tanto el número de partículas como los moles de cada sustancia. La ecuación de nuestro ejemplo nos indica que:

- una molécula de metano reacciona con dos moléculas de oxígeno, para formar una molécula de dióxido de carbono y dos moléculas de agua.
- un mol de moléculas de metano reacciona con dos moles de moléculas de oxígeno, para formar un mol de moléculas de dióxido de carbono y dos moles de moléculas de agua.

En el esquema siguiente se resume lo expuesto en esta sección:



Una ecuación química suministra además información acerca de las condiciones en que se realiza la reacción. Por ejemplo, los estados de agregación de las sustancias que intervienen en la reacción se escriben entre paréntesis. Así, (s) para los sólidos, (l) para los líquidos, (g) para los gases y (aq) para las sustancias que están en solución acuosa. Por ejemplo:

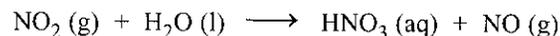


Balanceo de ecuaciones químicas

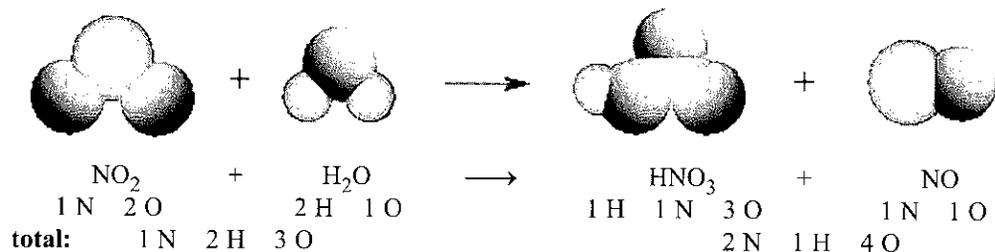
Para balancear o igualar una ecuación química debemos determinar los coeficientes de los reactivos y de los productos de manera que el número de átomos de cada elemento sea el mismo en ambos miembros de la ecuación. Existen varios métodos para igualar ecuaciones químicas. En esta sección nos limitaremos a igualar las ecuaciones mediante el método de comparación del número de átomos de cada elemento en ambos miembros de la ecuación, conocido como método de inspección o de tanteo.

Ejemplo 10.1

El ácido nítrico (HNO_3), que es uno de los ácidos presentes en la lluvia ácida, se produce por la reacción representada por:

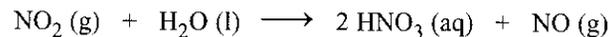


Para balancear esta ecuación, comencemos por contar el número de átomos de cada elemento en cada uno de los miembros.

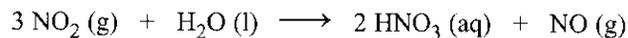


A la izquierda hay un átomo de N, dos de H y tres de O, mientras que a la derecha hay dos átomos de N, uno de H y cuatro de O.

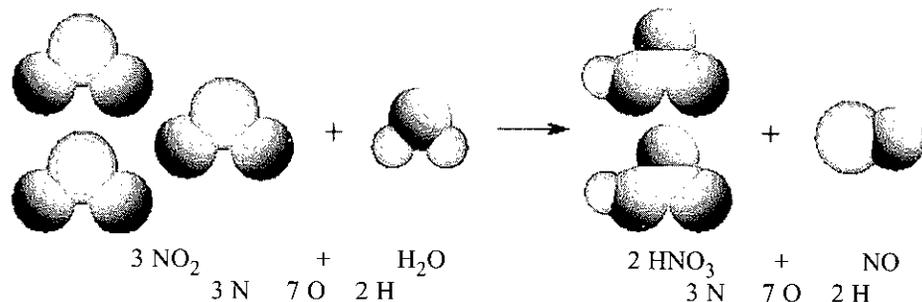
Para balancear esta ecuación debemos igualar el número de átomos de cada elemento en ambos miembros. Es conveniente hacerlo de a un elemento por vez, comenzando por aquel que aparece en una única sustancia en cada miembro de la ecuación. Por ejemplo, el H sólo aparece en el H_2O y en el HNO_3 . Como hay dos átomos de H en el H_2O debemos colocar un 2 delante del HNO_3 .



De esta forma hemos igualado el número de átomos de hidrógeno. Como ahora tenemos 3 átomos de nitrógeno a la derecha, debemos colocar un 3 delante del NO_2 a la izquierda para igualar los átomos de N.

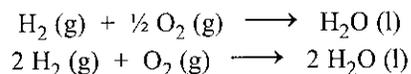


Según nuestro modelo es:



Si ahora contamos los átomos de oxígeno vemos que hay siete en cada miembro. La ecuación está balanceada y nos indica que tres moléculas de dióxido de nitrógeno se combinan con una de agua para formar dos moléculas de ácido nítrico y una de monóxido de nitrógeno. Desde el punto de vista cuantitativo podemos decir que tres moles de moléculas de dióxido de nitrógeno reaccionan con un mol de moléculas de agua para formar dos moles de moléculas de ácido nítrico y uno de monóxido de nitrógeno.

Es importante señalar que si bien una ecuación química puede balancearse utilizando coeficientes fraccionarios, por comodidad lo más frecuente es hacerlo usando la menor relación de coeficientes enteros. Por ejemplo:



Reacciones químicas

Las reacciones químicas suelen clasificarse de distintas maneras, aunque hay reacciones que pueden entrar en más de una clasificación. En la tabla siguiente se muestran ejemplos de algunas reacciones, y posteriormente se explicarán con más detalle las reacciones redox.

Tipo de reacción	Definición	Ejemplo
Síntesis	Formación de un compuesto a partir de reactivos más simples.	$2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
Descomposición	Transformación de un compuesto en dos o más productos.	$2 \text{HgO} (\text{s}) \longrightarrow 2 \text{Hg} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$
Combustión	Reacción de una sustancia con oxígeno del aire.	$\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$
Precipitación	Formación de un compuesto insoluble, sin cambio en los números de oxidación.	$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl} (\text{s})$
Ácido-Base	Reacción que ocurre por transferencia de un protón de un ácido a una base.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
Redox	Reacción que ocurre por transferencia de electrones de una especie a otra, que se manifiesta por un cambio en los números de oxidación.	$\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})$

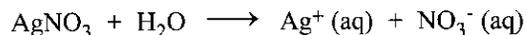


Cap. 12

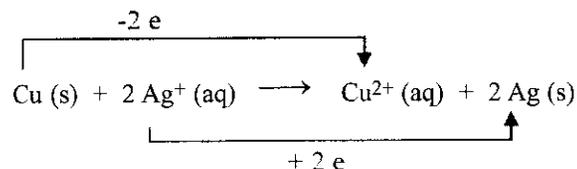
Reacciones redox

Cuando una barra de cobre se sumerge en una solución de nitrato de plata (AgNO_3), incolora, se observa que la barra se va gastando a la vez que se forma un depósito blanco sobre ella. Simultáneamente, la solución adquiere un intenso color azul, característico de los iones Cu^{2+} . ¿Cómo puede interpretarse lo ocurrido?

El AgNO_3 es un compuesto iónico que se disocia completamente en solución, según:



Los iones Ag^+ formados reaccionan con el Cu metálico de la barra, de acuerdo con la ecuación iónica:

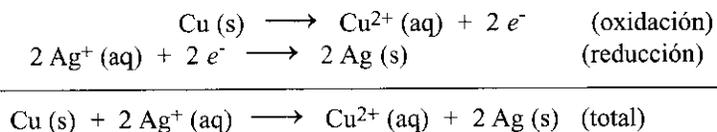


En esta reacción, un átomo de Cu pierde dos electrones y se transforma en el ion Cu^{2+} que se incorpora a la solución coloreándola de azul. A su vez, dos iones Ag^+ captan los dos electrones formando dos átomos de Ag, que se depositan sobre la barra de cobre. Esta reacción puede describirse como si estuviera formada por dos **hemirreacciones**: una en la que los átomos de Cu pierden electrones y otra en la que los iones Ag^+ ganan electrones.

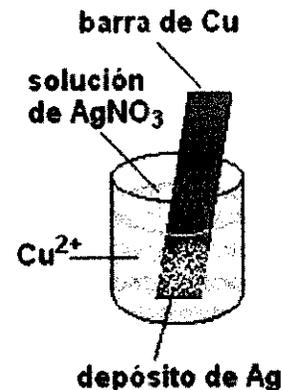
La hemirreacción en la cual una especie pierde electrones se denomina **oxidación**, mientras que la hemirreacción en la que una especie gana electrones recibe el nombre de **reducción**. Ambas hemirreacciones ocurren simultáneamente y constituyen una reacción total, que se conoce como reacción de reducción-oxidación o simplemente **redox**.

Una reacción redox es aquella en la que, en forma simultánea, una especie se oxida por pérdida de electrones y otra se reduce por ganancia de electrones.

Una reacción redox puede representarse mediante la suma de dos hemiecuaciones balanceadas, que describen la oxidación y la reducción separadamente. Así para nuestro ejemplo, escribimos:



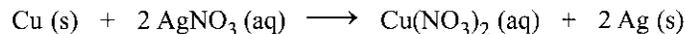
Al efectuar la suma, los electrones de ambos miembros se cancelan. Es importante comprender que los procesos de oxidación y de reducción ocurren siempre simultáneamente. Los electrones requeridos para una reducción deben provenir de la oxidación.



Los electrones perdidos por una especie deben ser ganados por otra.

En toda reacción redox, la especie que se oxida produce la reducción de la otra y se denomina **agente reductor** y la que se reduce recibe el nombre de **agente oxidante** debido a que provoca la oxidación de la otra especie. En este ejemplo, el Cu es el agente reductor y el ion Ag^+ (o el AgNO_3), es el agente oxidante.

La ecuación redox en forma iónica, también suele escribirse en forma completa, según:



En la hemirreacción de oxidación, el átomo de cobre aumenta su número de oxidación de 0 a +2, mientras que en la de reducción el átomo de plata disminuye su número de oxidación de +1 a 0. En una reacción redox, la sustancia que contiene el elemento cuyo número de oxidación aumenta (Cu) se oxida y la que tiene el elemento cuyo número de oxidación disminuye (AgNO_3) se reduce.

Balaneo de ecuaciones redox (Método del ion-electrón)

El método del ion-electrón se utiliza para balancear ecuaciones redox. Consiste en igualar previamente la ecuación escrita en forma iónica, teniendo en cuenta que en solución acuosa se disocian los ácidos, las bases y las sales. Para ello, se escriben la hemiecuación de reducción y la de oxidación y en cada una de ellas se efectúa un balance de cargas y uno de masas, para igualar el número de electrones y el número de átomos que intervienen. La ecuación redox balanceada se obtiene sumando miembro a miembro ambas hemiecuaciones de manera que el número de electrones intercambiados por el agente oxidante y el reductor sea el mismo.

La mayoría de las reacciones redox ocurren en medio ácido o básico.

A continuación veremos ejemplos de aplicación de este método.

a) Reacciones en medio ácido

Al efectuar el balance de masas debemos tener en cuenta que en medio ácido, predominan los iones hidrógeno (H^+).

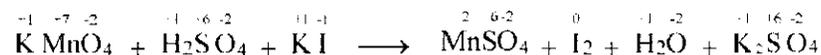
Ejemplo 10.2

Balancear la siguiente ecuación, por el método del ion-electrón:

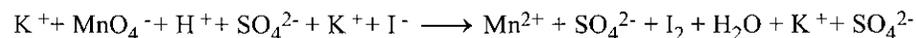


La presencia de H_2SO_4 en la ecuación nos indica que esta reacción ocurre en medio ácido. Para aplicar el método del ion electrón, es conveniente seguir los siguientes pasos:

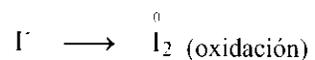
1_ Asignar el número de oxidación a los átomos de las sustancias que participan en la reacción.



2_ Escribir la ecuación en forma iónica, disociando los ácidos y las sales.

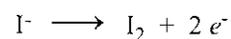
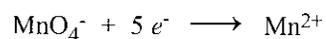


3_ Escribir las hemiecuaciones de reducción y de oxidación, teniendo en cuenta las especies cuyos átomos cambian su número de oxidación.



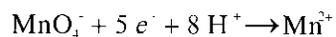
El Mn cambia su número de oxidación de +7 a +2 y el I de -1 a 0

4_ Efectuar el balance de electrones según lo requiera el átomo que cambia su número de oxidación.



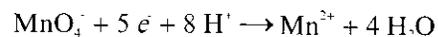
Aquí añadimos $2 e^-$ porque cada molécula de yodo tiene dos átomos y se requiere un electrón por cada átomo de I.

5_ Efectuar el balance de cargas. Como esta reacción ocurre en medio ácido, se deben sumar al miembro de la izquierda 8H^+

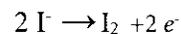


De esta forma quedan dos cargas positivas a ambos lados de la ecuación

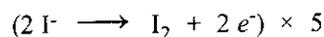
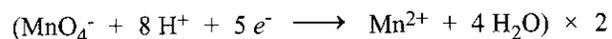
6_ Efectuar finalmente el balance de masa, utilizando para ello moléculas de agua.



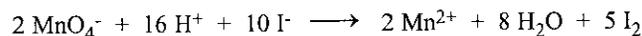
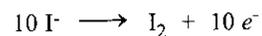
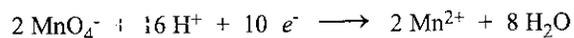
En el caso de la hemiecuación del yodo:



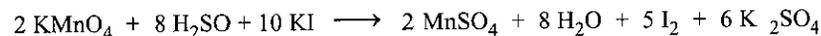
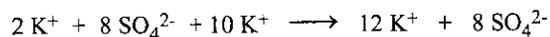
- 7_ Igualar el número de electrones intercambiados en ambas hemiecuaciones.
Para ello, debemos multiplicar la primera por 2 y la segunda por 5, para tener 10 electrones en cada una.



- 8_ Obtener la ecuación iónica redox balanceada sumando miembro a miembro ambas hemiecuaciones, luego de efectuar el producto anterior.



- 9_ Agregar en ambos miembros de esta ecuación, los iones necesarios para obtener la ecuación redox total balanceada, de acuerdo con las fórmulas de las sustancias del enunciado. Debemos agregar 2 iones K^+ para el KMnO_4 , 10 K^+ para el KI y además 8 iones SO_4^{2-} para obtener $8 \text{H}_2\text{SO}_4$, teniendo en cuenta los 16H^+ .



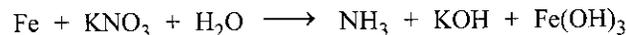
Los 12 iones K^+ del miembro de la derecha, se asocian a 6 de los 8 SO_4^{2-} para formar 6 K_2SO_4 . Los 2 SO_4^{2-} restantes se asocian a los 2 iones Mn^{2+} para formar 2 MnSO_4 . De esta forma hemos balanceado la ecuación total. Para verificar si está correctamente balanceada, contamos el número de átomos de cada elemento en ambos miembros.

b) Reacciones en medio básico

Al efectuar el balance de masas debemos tener en cuenta que en medio básico, predominan los iones hidróxido (OH^-).

Ejemplo 10.3

Balancear la siguiente ecuación:

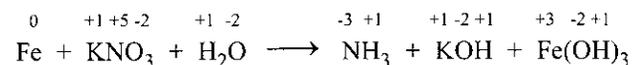


La presencia de KOH revela que esta reacción ocurre en medio básico. Como en el ejemplo anterior, seguimos los siguientes pasos:

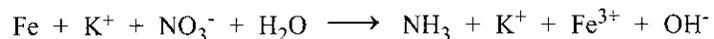
Los 10 electrones de ambas hemiecuaciones se cancelan

El MnO_4^- es el agente oxidante y el I^- el agente reductor

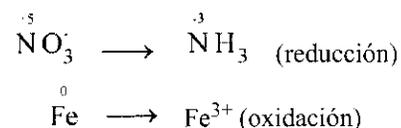
1_ Asignar el número de oxidación a los átomos de las sustancias que participan en la reacción.



2_ Escribir la ecuación en forma iónica, disociando las bases y las sales.

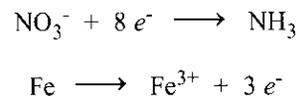


3_ Escribir las hemiecuaciones de reducción y de oxidación, teniendo en cuenta los átomos que cambian su número de oxidación.

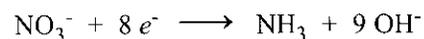


El N cambia su número de oxidación de +5 a -3 y el Fe de 0 a +3

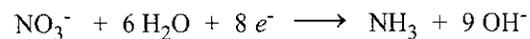
4_ Efectuar el balance de electrones, según lo requiera el átomo que cambia su número de oxidación.



5_ Efectuar el balance de cargas: Como esta reacción se produce en medio básico (KOH), se agregan en el miembro de la derecha tantos iones OH⁻ como cargas negativas (9) hay a la izquierda.



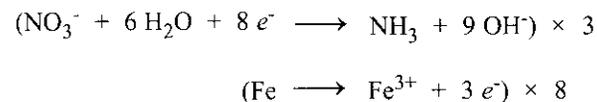
6_ A continuación igualamos el número de átomos de H (12), añadiendo 6 moléculas de H₂O en el miembro de la izquierda.



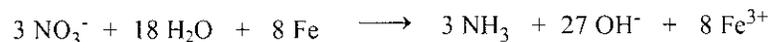
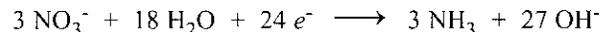
Como la segunda hemiecuación está igualada, la escribimos tal cual.



7_ Igualar el número de electrones intercambiados en ambas hemiecuaciones. Para ello, multiplicamos la primera por 3 y la segunda por 8, para tener 24 electrones en cada una.

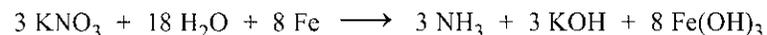


- 8_ Obtener la ecuación iónica redox igualada sumando miembro a miembro ambas hemiecuaciones, luego de efectuar el producto.



Los 24 electrones de ambas hemiecuaciones se cancelan

- 9_ Agregar en ambos miembros de esta ecuación los iones necesarios para obtener la ecuación redox total igualada, de acuerdo con las fórmulas de las sustancias del enunciado. Aquí sólo necesitamos agregar 3 iones K^+ para formar 3 KNO_3 .



Los 3 K^+ que agregamos en el miembro de la derecha se asocian a 3 de los 27 OH^- para formar 3 KOH , y los 24 OH^- restantes se asocian a los 8 Fe^{3+} para formar 8 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De esta manera hemos balanceado la ecuación requerida. Podemos verificar si está correctamente igualada, contando los átomos de cada elemento en ambos miembros.

El NO_3^- es el agente oxidante y el Fe es el agente reductor

3. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

El estudio de las cantidades de sustancia consumidas o producidas en una reacción química se conoce con el nombre de **estequiometría**. Los cálculos estequiométricos se refieren a las relaciones cuantitativas que se pueden establecer a partir de la información que brinda una ecuación química. Dichas relaciones vinculan la cantidad de reactivos y de productos a través de los coeficientes de la ecuación balanceada y se denominan **relaciones estequiométricas**. Así como en la cocina la receta provee las proporciones adecuadas de los ingredientes para elaborar una comida, en química es necesario contar con una ecuación balanceada para saber las proporciones en que interviene cada reactivo.

Tanto en la industria como en los laboratorios químicos se efectúan cálculos para conocer:

- **Cantidad de productos obtenidos:**

Cuánto se puede obtener de un determinado producto en una reacción química, a partir de cantidades conocidas de los reactivos.

Los cálculos involucrados en los problemas estequiométricos deben realizarse utilizando ecuaciones químicas balanceadas.

• **Cantidad de reactivos necesarios:**

Qué cantidad de reactivos hay que poner a reaccionar para obtener una determinada cantidad de producto.

Ejemplo 10.4

Se ponen a reaccionar 10,0 moles de ácido clorhídrico (HCl) con suficiente cantidad de dióxido de manganeso (MnO₂). Se produce cloruro de manganeso (II) (MnCl₂), agua y cloro gaseoso. Calcular:

- la cantidad de MnO₂ que reaccionó
- la masa en gramos de H₂O que se formó
- el volumen en litros de Cl₂ gaseoso obtenido a 0 °C y 1 atm

Resolución

Para resolver este tipo de problemas seguimos los siguientes pasos:

- Escribir la ecuación balanceada que representa la reacción y colocar debajo de la fórmula de cada sustancia los moles correspondientes a su coeficiente estequiométrico. Así quedan indicadas las relaciones molares entre las sustancias que intervienen en la reacción.

Ecuación balanceada	MnO₂ + 4 HCl → MnCl₂ + 2 H₂O + Cl₂(g)					
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol

- Transformar en gramos los moles de las sustancias cuyos datos o incógnitas están dados o pedidos en gramos, multiplicándolos por sus masas molares. Para las sustancias restantes escribimos una raya, ya que no las tendremos en cuenta. Quedan así indicadas las relaciones de masas que se necesitan para resolver el problema. En este ejemplo, la única sustancia cuya cantidad debemos transformar en gramos es el agua: $m \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ mol} \times 18,0 \text{ g/mol} = 36 \text{ g}$.

Ecuación balanceada	MnO₂ + 4 HCl → MnCl₂ + 2 H₂O + Cl₂(g)					
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	—		—	36 g	—

- Colocar debajo, en otra fila, los datos e incógnitas en las unidades requeridas en el enunciado del problema.

Como en el ítem c) se pide el volumen de cloro obtenido y para calcularlo debemos conocer previamente los moles, ponemos a éstos como incógnita (z mol).

Ecuación balanceada	$\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2(\text{g})$				
Relaciones molares	1 mol	4 mol	1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	—	—	36 g	—
Datos e incógnitas	x mol	10,0 mol	—	y g	z mol

4_ Plantear las relaciones de los datos con las incógnitas, sean molares y/o de masa.

a) Moles de MnO_2

Como el dato y la incógnita están dados en moles, conviene relacionar los moles de HCl (dato) con los moles de MnO_2 según:

4 mol HCl ----reaccionan con----- 1 mol MnO_2

$$10,0 \text{ mol HCl} \text{ -----} x = \frac{10,0 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = 2,50 \text{ mol } \text{MnO}_2$$

moles de MnO_2 que reaccionaron = **2,50 mol**

b) Masa de agua

Aquí conviene relacionar la cantidad de HCl, con la masa de agua.

4 mol HCl ---- producen ---- 36 g H_2O

$$10 \text{ mol HCl} \text{ -----} y = \frac{10,0 \text{ mol} \times 36 \text{ g}}{4 \text{ mol}} = 90,0 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

masa de H_2O formada = **90,0 g**

c) Volumen de cloro a 0 °C y 1 atm.

Para obtener el volumen de cloro, es necesario previamente calcular la cantidad de cloro obtenida.

4 mol HCl ----- producen ----- 1 mol Cl_2

$$10 \text{ mol HCl} \text{ -----} z = \frac{10,0 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = 2,50 \text{ mol } \text{Cl}_2$$

Como cada mol de Cl_2 gaseoso que se produce ocupa, a 0 °C y 1 atm, un volumen de 22,4 L, planteamos:

1,00 mol Cl₂ ----- ocupa ----- 22,4 L

$$2,50 \text{ mol Cl}_2 \text{ ----- } x = \frac{2,50 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 56,0 \text{ L}$$

Volumen de Cl₂ (a 0 °C y 1 atm) = **56,0 L**

A continuación veremos un ejemplo de cómo se calcula la cantidad de reactivo necesaria para obtener una determinada cantidad de producto.

Ejemplo 10.5

Calcular cuántos moles de MnO₂ y cuántos gramos de HCl, deben ponerse a reaccionar para obtener 630 gramos de MnCl₂, con la reacción del ejemplo 10.4.

Resolución

De acuerdo con los pasos sugeridos en el ejemplo 10.4, escribimos la ecuación balanceada y debajo las relaciones molares y de masas (cuando corresponda). Por último escribimos los datos e incógnitas del problema:

Ecuación balanceada	MnO₂ + 4 HCl → MnCl₂ + 2 H₂O + Cl₂(g)					
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	146 g		126 g	—	—
Datos e incógnitas	x mol	y g		630 g	—	—

$$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$$
$$M(\text{MnCl}_2) = 126 \text{ g/mol}$$

Para calcular la cantidad de MnO₂ que hay que poner a reaccionar, relacionamos los gramos de MnCl₂ (dato), con los moles de MnO₂, según:

126 g MnCl₂ ----- se obtienen de ----- 1 mol MnO₂

$$630 \text{ g MnCl}_2 \text{ ----- } x = \frac{630 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{126 \text{ g}} = 5,00 \text{ mol MnO}_2$$

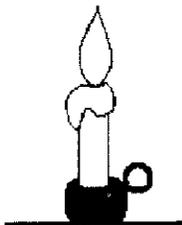
moles de MnO₂ = **5,00 mol**

Para calcular los gramos de HCl que deben reaccionar, debemos partir de las relaciones de masa entre el MnCl₂ (dato) y el HCl:

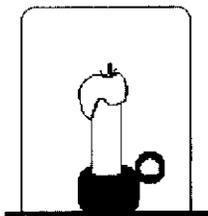
126 g MnCl₂ ----- se obtienen a partir de ----- 146 g HCl

$$630 \text{ g MnCl}_2 \text{ ----- } y = \frac{630 \text{ g} \times 146 \text{ g}}{126 \text{ g}} = 730 \text{ g HCl}$$

masa de HCl = **730 g**



Vela encendida al aire
R.L.: parafina



Vela tapada y apagada
R.L.: oxígeno

El reactivo limitante

En una ecuación balanceada, los coeficientes estequiométricos indican las cantidades exactas en que intervienen las distintas sustancias que participan en la reacción. Si la reacción es completa siempre se produce de acuerdo con las proporciones estequiométricas. A menudo alguno de los reactivos se encuentra en exceso respecto de dichas proporciones y cuando la reacción concluye, además de los productos formados, queda parte del reactivo en exceso sin reaccionar.

Hasta aquí hemos visto un conjunto de reacciones en las cuales los reactivos se colocaban en proporciones estequiométricas y se consumían totalmente al finalizar la reacción. Sin embargo, frecuentemente se llevan a cabo reacciones en las cuales los reactivos no se hallan en las proporciones estequiométricas. Por ejemplo, si encendemos una vela de parafina, que está formada por una mezcla de hidrocarburos saturados sólidos, se produce la reacción de combustión con oxígeno del aire.



La reacción continúa hasta que la vela se consume totalmente y en ese momento finaliza la reacción. Uno de los reactivos (la parafina de la vela) se agotó y el otro (el oxígeno del aire) está en exceso y ya no reacciona.

¿Qué ocurre si efectuamos la misma reacción pero tapando la vela con un recipiente? Observamos que luego de transcurrido un tiempo la vela se apaga. Esto se debe a que todo el oxígeno del aire disponible en el recipiente fue consumido y por lo tanto la parafina que está en exceso deja de reaccionar. En ambas experiencias, observamos que uno de los reactivos se consume antes que el otro y en ese momento la reacción concluye.

El reactivo que se consume primero es denominado **reactivo limitante (R.L.)**, porque limita la cantidad de productos que puede obtenerse. Los demás reactivos se hallan en exceso.

En la resolución de problemas que involucren reactivos colocados en cantidades arbitrarias, es esencial identificar cuál de los reactivos es el limitante, puesto que todos los cálculos deben efectuarse a partir de él.

El reactivo limitante es el que se encuentra en menor proporción en relación a los coeficientes estequiométricos y no necesariamente es el que está en menor cantidad.

Ejemplo 10.6

La reacción del MnO_2 con el ácido clorhídrico es representada por:



Identificar el reactivo limitante y calcular la masa que sobra del reactivo que está en exceso, si se ponen a reaccionar:

Supongamos que para elaborar una torta se requiere 1 kg de harina, 6 huevos y 200 g de manteca. Si sólo disponemos de 1 kg de harina por más que tengamos kilos de manteca y docenas de huevos, es evidente que podremos hacer únicamente una torta, puesto que la harina es el ingrediente que limita la elaboración de más tortas.

- a) 2,00 mol de MnO_2 con 6,00 mol de HCl
 b) 174 g de MnO_2 con 365 g de HCl
 c) 1,50 mol de MnO_2 con 219 g de HCl.

Resolución

Escribimos la ecuación igualada correspondiente a la reacción y luego toda la información de los dos reactivos.

Ecuación balanceada	$\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2(\text{g})$				
Relaciones molares	1 mol	4 mol	1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	87,0 g	146 g	—	—	—
Datos e incógnitas	x	x	—	—	—

$$M(\text{MnO}_2) = 87 \text{ g/mol}$$

Ahora planteamos los cálculos relacionando las cantidades de los reactivos que se ponen a reaccionar:

a) Como los datos de los dos reactivos están en moles, trabajamos con las relaciones molares:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol MnO}_2 &\text{ ---- reacciona con ---- } 4 \text{ mol HCl} \\ 2,00 \text{ mol MnO}_2 &\text{ ----- } x = 8,00 \text{ mol HCl} \end{aligned}$$

Para consumir los 2 moles de MnO_2 se requieren 8 moles de HCl. Como sólo disponemos de 6 moles de HCl, éste es el reactivo que se consume totalmente y por lo tanto es el reactivo limitante: **RL = HCl**. Por lo tanto, el MnO_2 es el reactivo que está en exceso.

Notar que el HCl es el reactivo que está en mayor cantidad (6,00 mol) y sin embargo es el limitante porque es el que está en menor proporción estequiométrica.

Para conocer la masa de MnO_2 que sobra, calculamos primero los moles que reaccionan, partiendo del reactivo limitante:

$$\begin{aligned} 4 \text{ mol HCl} &\text{ ---- reaccionan con ---- } 1 \text{ mol MnO}_2 \\ 6 \text{ mol HCl} &\text{ ----- } x = \frac{6 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = 1,50 \text{ mol MnO}_2 \end{aligned}$$

Como teníamos 2,00 mol de MnO_2 y se consumieron 1,50 mol, sobran:

$$2,00 \text{ mol} - 1,50 \text{ mol} = 0,50 \text{ mol de MnO}_2 \text{ cuya masa es:}$$

$$0,50 \text{ mol} \times 87 \text{ g/mol} = 43,5 \text{ g}$$

$$\text{masa excedente de MnO}_2 = \mathbf{43,5 \text{ g}}$$

El reactivo limitante también podría haberse identificado considerando que para consumir totalmente los 6 moles de HCl se requieren sólo 1,50 moles de MnO_2 y como teníamos 2,00 moles, éste está en exceso y el HCl es el R.L.

b) Aquí es conveniente trabajar con relaciones de masa ya que los datos están en gramos:

$$87 \text{ g MnO}_2 \text{ ---- reaccionan con ---- } 146 \text{ g HCl}$$

$$174 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } x = \frac{174 \text{ g} \times 146 \text{ g}}{87 \text{ g}} = 292 \text{ g HCl}$$

Es claro que si disponemos de 365 g de HCl y sólo se necesitan 292 g, el HCl está en exceso y el MnO₂ es el reactivo limitante: **R.L. = MnO₂**

Para calcular la masa de HCl que sobra una vez que ha concluido la reacción efectuamos la diferencia: 365 g HCl - 292 g HCl = 73,0 g HCl.

$$\text{masa de HCl en exceso} = 73,0 \text{ g}$$

c) Como los datos están dados en moles de MnO₂ y gramos de HCl, planteamos:

$$1,00 \text{ mol MnO}_2 \text{ ---- reacciona con ---- } 146 \text{ g de HCl}$$

$$1,50 \text{ mol MnO}_2 \text{ ----- } x = \frac{1,50 \text{ mol} \times 146 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 219 \text{ g HCl}$$

Dado que también disponemos de 219 g de HCl, es evidente que ambos reactivos están en proporción estequiométrica y por lo tanto ninguno de los dos está en exceso ni es limitante.

Ejemplo 10.7

Se ponen a reaccionar 174 g de MnO₂ con 10,0 moles de HCl. Calcular:

- la masa que quedó sin reaccionar del reactivo en exceso
- la masa de MnCl₂ formada

Resolución

Como siempre, escribimos la ecuación igualada correspondiente al proceso y debajo de cada sustancia colocamos toda la información disponible, incluyendo los datos e incógnitas:

Ecuación balanceada	MnO₂ + 4 HCl → MnCl₂ + 2 H₂O + Cl₂(g)					
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	87,0 g	—		126 g	—	—
Datos e incógnitas	174 g	10,0 mol		x g	—	—

En primer lugar debemos identificar el reactivo limitante. Para ello relacionamos la masa de MnO₂ que se pone a reaccionar con los moles de HCl (datos), según:

87 g MnO_2 ----- reaccionan con----- 4 mol HCl

$$174 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } x = \frac{174 \text{ g} \times 4 \text{ mol}}{87 \text{ g}} = 8,00 \text{ mol HCl}$$

Para consumir los 174 g de MnO_2 se requieren 8,00 moles de HCl y como tenemos 10,0 moles significa que el HCl está en exceso y el limitante es el MnO_2 .

a) Teniendo en cuenta lo expuesto quedan $10,0 \text{ mol} - 8,00 \text{ mol} = 2,00 \text{ mol}$ de HCl sin reaccionar. Como la masa molar del HCl es 36,5 g/mol, la masa de HCl que queda sin reaccionar es:
 $m \text{ HCl} = 2,00 \text{ mol} \times 36,5 \text{ g/mol} = 71,0 \text{ g HCl}$.

masa de HCl en exceso = **71,0 g**

b) como el R.L. es el MnO_2 , relacionamos la masa de éste con la del MnCl_2 que es nuestra incógnita:

87 g MnO_2 ----- reaccionan con----- 126 g MnCl_2

$$174 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } x = \frac{174 \text{ g} \times 126 \text{ g}}{87 \text{ g}} = 252 \text{ g MnCl}_2$$

masa de MnCl_2 formada = **252 g**

Pureza de los reactivos

La mayoría de los reactivos que son utilizados en las reacciones químicas no son sustancias puras sino que contienen impurezas que no reaccionan. Por ejemplo, si tenemos una muestra de 100 g de plata comercial que contiene 80% de plata, significa que sólo hay 80 g de plata y el resto son impurezas.

El porcentaje de sustancia contenido en una muestra impura de dicha sustancia se conoce como **pureza** de la muestra y se calcula mediante la expresión:

$$\text{Pureza} = \frac{\text{masa de sustancia}}{\text{masa de muestra}} \times 100 \quad (1)$$

Por ejemplo, para determinar la pureza de una muestra de 250 g de plata comercial que contiene 225 g de plata, efectuamos:

$$\text{Pureza} = \frac{225 \text{ g}}{250 \text{ g}} \times 100 = 90\%$$

Por lo tanto, hay 90 g de plata por cada 100 g de muestra impura.

La masa de sustancia que hay en una muestra cuya pureza es conocida, puede obtenerse calculando el porcentaje correspondiente sobre la masa de muestra. Por ejemplo, si se tienen 500 g de una muestra de caliza cuya pureza en carbonato de calcio es 80%, la masa de carbonato de calcio presente en la muestra se puede despejar de (1) o calcular como el 80% de 500 g, es decir: $500 \text{ g} \times 80/100 = 400 \text{ g}$.

La pureza de un reactivo viene especificada en el rótulo del envase o bien debe determinarse mediante un análisis químico.

Rendimiento de una reacción

Hasta ahora hemos supuesto que cuando se produce una reacción química los reactivos se consumen totalmente transformándose en productos, de acuerdo con las proporciones estequiométricas. Decimos que la reacción ocurre en forma completa o con un rendimiento del 100%.

No obstante, cuando se produce una reacción química, casi siempre se obtiene menor cantidad de productos que la calculada según la estequiometría de la reacción. Hay varias razones por las cuales no se obtiene el 100% de los productos esperados:

Algunos autores no tienen en cuenta la impureza de los reactivos como un factor que disminuye el rendimiento, ya que consideran que sólo reacciona el reactivo puro.

El CO es un gas incoloro e inodoro, producido por los procesos de combustión incompleta. Es uno de los principales contaminantes del aire. Es sumamente tóxico por su capacidad de combinarse con la hemoglobina de la sangre, formando un compuesto muy estable denominado carboxihemoglobina. Esto impide que la hemoglobina se combine con el oxígeno de los pulmones y lo lleve a los tejidos, y se interrumpe el metabolismo celular produciéndose la muerte por asfixia.



Cap. 11

• Impurezas de los reactivos

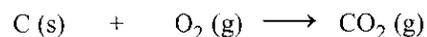
Como hemos visto, los reactivos difícilmente se hallan en estado puro. Frecuentemente contienen impurezas inertes que no forman parte de la reacción. Cuando una muestra de un reactivo es impura, para determinar cuánto reacciona del reactivo puro, es necesario conocer su pureza.

• Pérdidas mecánicas

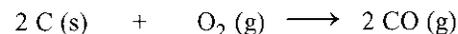
Durante una reacción se pueden producir pérdidas por manipulación de los reactivos. También se producen pérdidas cuando es necesario separar un producto de los demás componentes del sistema. Además, cuando el producto obtenido es envasado, inevitablemente se pierde una pequeña parte. Este tipo de pérdidas se conoce genéricamente como pérdidas mecánicas.

• Reacciones secundarias

A veces puede ocurrir que alguno de los reactivos reaccione con alguna otra sustancia o impureza, formando otro producto. También los reactivos pueden reaccionar entre sí para formar un producto distinto del esperado, disminuyendo la cantidad de productos de la reacción principal. Por ejemplo, si la reacción principal es la combustión del carbón con oxígeno del aire, representada por:



Si el oxígeno es insuficiente se producirá una reacción secundaria, que requiere menor cantidad de oxígeno, representada por:



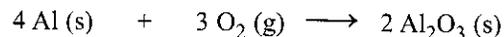
De esta manera, parte del carbono reacciona formando CO en lugar del CO₂ de la reacción principal, obteniéndose menor cantidad de CO₂ que la esperada. Las reacciones secundarias disminuyen la cantidad de producto esperado de la reacción principal.

• Reacciones reversibles

Muchas reacciones no alcanzan a completarse, debido a que a medida que avanza la reacción los productos formados reaccionan entre sí para formar nuevamente los reactivos. Este tipo de reacciones se denominan reacciones reversibles o invertibles.

• Pasividad de algún reactivo

Algunas reacciones concluyen antes de completarse, debido a que algunos de los reactivos pierden la capacidad de seguir reaccionando. Por ejemplo, cuando el aluminio se oxida en presencia del oxígeno del aire, se va recubriendo de una película dura de óxido de aluminio que evita que siga reaccionando:



Se dice que el aluminio "se pasiva" y a partir de ese instante la reacción finaliza sin haberse completado.

Por las razones expuestas, la cantidad de productos obtenida en forma experimental, es menor que la calculada estequiométricamente y el rendimiento de la reacción es menor que el 100%.

El rendimiento de una reacción suele expresarse como porcentaje de la cantidad de un producto calculada según las relaciones estequiométricas.

Definimos rendimiento porcentual (R%) de una reacción, mediante la relación:

$$R (\%) = \frac{\text{cantidad obtenida experimentalmente}}{\text{cantidad calculada estequiométricamente}} \times 100 \quad (2)$$

Esta expresión indica que si el rendimiento de una reacción es 75%, en la práctica se obtiene el 75% de la cantidad calculada estequiométricamente de cada producto. Esta relación también vale para masas o volúmenes (en gases).

Cálculo del rendimiento de la reacción

Para calcular el rendimiento de una reacción, es necesario conocer la cantidad de algún producto obtenida experimentalmente. Después se calcula la cantidad teórica de ese producto mediante las relaciones estequiométricas y finalmente se efectúa la relación porcentual entre estas dos cantidades.

Ejemplo 10.8

Se ponen a reaccionar 365 g de HCl con 5,00 moles de MnO₂ y se obtienen 72,0 g de H₂O.

Calcular:

- el rendimiento de la reacción
- la masa de Cl₂ que se obtiene

Resolución

- En primer lugar completamos el cuadro con todos los datos disponibles:

Ecuación balanceada	MnO₂ + 4 HCl → MnCl₂ + 2 H₂O + Cl₂(g)					
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	—	146 g		—	36 g	71,0 g
Datos e incógnitas	5,00 mol	365 g	R%	—	72,0 g	x g

A continuación debemos identificar el reactivo limitante, relacionando los moles de MnO₂ con los gramos de HCl que se pusieron a reaccionar (datos), según:

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol MnO}_2 \text{ ----- reacciona con ----- } 146 \text{ g HCl} \\
 5 \text{ mol MnO}_2 \text{ ----- } x = \frac{5 \text{ mol} \times 146 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 730 \text{ g HCl}
 \end{array}$$

Se requieren 730 g de HCl para consumir los cinco moles de MnO₂. Como sólo tenemos 365 g de HCl, éste es el reactivo limitante.

A continuación calculamos la masa estequiométrica de H₂O que se forma, según:

$$\begin{array}{l}
 146 \text{ g HCl ----- producen ----- } 36 \text{ g H}_2\text{O} \\
 365 \text{ g HCl ----- producen ----- } x = \frac{365 \text{ g} \times 36 \text{ g}}{146 \text{ g}} = 90,0 \text{ g H}_2\text{O}
 \end{array}$$

Esta es la masa de agua calculada estequiométricamente, que se obtendría si el rendimiento de la reacción fuera del 100%. Como en el enunciado del problema nos dicen que sólo se obtuvieron 72,0 g de H₂O, aplicando la fórmula de rendimiento (2) obtenemos:

$$R = \frac{72,0 \text{ g}}{90,0 \text{ g}} \times 100 = 80,0\%$$

$$\text{Rendimiento} = 80,0\%$$

b) Como en el dato de la masa de agua obtenida experimentalmente ya está considerado el rendimiento, para calcular la masa de cloro que se obtiene, planteamos la relación entre los productos:

$$\begin{array}{l}
 \text{junto con } 36 \text{ g H}_2\text{O ----- se obtienen ----- } 71 \text{ g Cl}_2 \\
 \text{junto con } 72 \text{ g H}_2\text{O ----- } x = \frac{72 \text{ g} \times 71 \text{ g}}{36 \text{ g}} = 142 \text{ g Cl}_2
 \end{array}$$

$$\text{masa de Cl}_2 = 142 \text{ g}$$

A continuación veremos cómo se procede cuando algún reactivo es impuro y el rendimiento de la reacción no es 100%.

Ejemplo 10.9

Se ponen a reaccionar 150 g de una muestra de MnO_2 impura (87,0% de pureza) con suficiente cantidad de ácido clorhídrico. Sabiendo que el rendimiento de la reacción es 80,0%, calcular:

- la masa de agua que se forma
- la cantidad de cloro que se obtiene

Resolución:

En primer lugar debemos calcular la masa de MnO_2 puro contenida en los 150 g de muestra: $m \text{ MnO}_2 = 150 \times 87/100 \text{ g} = 130,5 \text{ g}$.

Ahora escribimos la ecuación balanceada y debajo toda la información que nos suministra el enunciado del problema.

Ecuación balanceada	MnO_2	+ 4 HCl	→	MnCl_2	+ 2 H_2O	+ $\text{Cl}_2(\text{g})$
Relaciones molares	1 mol	4 mol		1 mol	2 mol	1 mol
Relaciones de masa	87,0 g	—		—	36 g	—
Datos e incógnitas	130,5 g	suficiente	80%	—	x g	y mol

En este ejemplo no es necesario calcular el R.L, porque al haber suficiente cantidad de HCl el MnO_2 se consume totalmente y es el limitante.

a) Para calcular la masa de agua que se forma, debemos tener en cuenta que sólo se obtiene el 80% de los productos. En lugar de los 36 g de agua correspondientes a la estequiometría de la reacción, realmente se obtiene el 80%:

$$36 \text{ g H}_2\text{O} \times 80/100 = 28,8 \text{ g H}_2\text{O}$$

Ahora planteamos los cálculos necesarios teniendo en cuenta las unidades requeridas, y que se obtendrá el 80% de los productos de acuerdo con el cálculo anterior.

$$87,0 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } 80 \% \text{ ----- } 36 \text{ g H}_2\text{O} \times 80/100 = 28,8 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$130,5 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } 80 \% \text{ ----- } x = \frac{130,5 \text{ g} \times 28,8 \text{ g}}{87,0 \text{ g}} = 43,2 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$\text{masa de H}_2\text{O formada} = 43,2 \text{ g}$$

Del mismo modo procedemos con la parte b):

$$87,0 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } 80 \% \text{ ----- } 1,0 \text{ mol} \times 80/100 = 0,80 \text{ mol}$$

$$130,5 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } 80 \% \text{ ----- } x = \frac{130,5 \text{ g} \times 0,80 \text{ mol}}{87,0 \text{ g}} = 1,20 \text{ mol Cl}_2$$

$$\text{cantidad de Cl}_2 \text{ obtenido} = 1,20 \text{ mol}$$

Otra manera muy utilizada para resolver este tipo de problemas es calcular cuánto producto se obtendría si el rendimiento fuera 100% y después aplicarle el rendimiento al resultado obtenido:

$$\text{a) } 87,0 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } 100 \% \text{-----} 36 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$130,5 \text{ g MnO}_2 \text{ -----} 100 \% \text{-----} x = \frac{130,5 \text{ g} \times 36 \text{ g}}{87,0 \text{ g}} = 54,0 \text{ g H}_2\text{O}$$

Esta es la masa de agua que se obtendría si el rendimiento de la reacción fuera 100%. La masa de agua que se obtiene realmente es el 80% de 54,0 g:

$$m \text{ H}_2\text{O} = 54,0 \text{ g} \times 80/100 = 43,2 \text{ g, que es el mismo resultado obtenido anteriormente}$$

$$\text{b) } 87,0 \text{ g MnO}_2 \text{ ----- } 100 \% \text{-----} 1,0 \text{ mol}$$

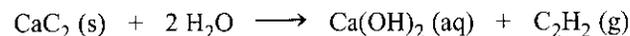
$$130,5 \text{ g MnO}_2 \text{ -----} 100 \% \text{-----} x = \frac{130,5 \text{ g} \times 1,00 \text{ mol}}{87,0 \text{ g}} = 1,50 \text{ mol Cl}_2$$

Si aplicamos el rendimiento a este resultado obtenemos:

$$n \text{ Cl}_2 = 1,50 \text{ mol} \times 80/100 = 1,20 \text{ mol, igual que antes.}$$

Ejemplo 10.10: Ejercicio integrador

El etino o acetileno (C_2H_2) es un gas que reacciona con oxígeno del aire formando una mezcla oxietilénica utilizada en sopletes para soldaduras. Se obtiene por la acción del agua sobre el carburo de calcio (CaC_2), según la ecuación:



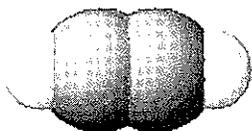
Se ponen a reaccionar 140 g de una muestra impura de CaC_2 con exceso de H_2O ; el acetileno desprendido se recoge en un recipiente de $40,0 \text{ dm}^3$ a 32°C , donde ejerce una presión de $1,00 \text{ atm}$. La reacción ocurre con un rendimiento de 95% atribuible a pérdidas mecánicas.

- Calcular la cantidad de H_2O que reaccionó
- Calcular la pureza de la muestra de CaC_2
- Calcular la molalidad de la solución de Ca(OH)_2 formada, sabiendo que la masa de soluto obtenida está disuelta en 50 L de agua
- Calcular el número de iones OH^- contenidos en la solución de Ca(OH)_2
- Si se efectúa la reacción utilizando una muestra de CaC_2 más pura, sin modificar las demás condiciones, indicar qué ocurre con la presión ejercida por el C_2H_2 formado

Resolución

Como el C_2H_2 es un gas, aplicamos la ecuación general del gas ideal para calcular los moles obtenidos:

$$n \text{ C}_2\text{H}_2 = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00 \text{ atm} \times 40 \text{ dm}^3 \text{ K mol}}{0,082 \text{ atm dm}^3 305 \text{ K}} = 1,60 \text{ mol de C}_2\text{H}_2$$



Fórmula molecular, desarrollada y modelo molecular del acetileno

A continuación escribimos la ecuación balanceada y debajo las relaciones molares, de masas y los datos e incógnitas que nos suministra el enunciado del problema.

Ecuación balanceada	$\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$				
Relaciones molares	1 mol	2 mol		1 mol	1 mol
Relaciones de masa	64,0 g	—		—	—
Datos e incógnitas	x mol	y mol	95%	z mol	1,60 mol

a) Para calcular la cantidad de agua que reaccionó usamos los moles de C_2H_2 formados. Como el rendimiento es 95%, cuando reaccionan 2 mol de H_2O , se obtiene el 95% de 1 mol de $\text{C}_2\text{H}_2 = 1 \text{ mol} \times 95/100 \text{ mol C}_2\text{H}_2 = 0,95 \text{ mol C}_2\text{H}_2$. Por lo tanto:

0,95 mol C_2H_2 ---- se obtienen a partir de ---- 2 mol H_2O

$$1,60 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \text{ ----- } y = \frac{1,60 \text{ mol} \times 2 \text{ mol}}{0,95 \text{ mol}} = 3,37 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$\text{cantidad de H}_2\text{O} = 3,37 \text{ mol}$$

b) Para calcular la pureza de la muestra de CaC_2 , es necesario determinar la masa de CaC_2 (puro) que reaccionó, para lo cual utilizamos el resultado de los 1,60 moles de C_2H_2 obtenidos:

0,95 mol C_2H_2 --- se obtienen de ---- 64,0 g CaC_2

$$1,60 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \text{ ----- } x = \frac{1,60 \text{ mol} \times 64,0 \text{ g}}{0,95 \text{ mol}} = 107,8 \text{ g CaC}_2$$

Como el rendimiento de 95 % de la reacción sólo se debe a pérdidas mecánicas, esta es la masa de CaC_2 que reaccionó. Por consiguiente, utilizando la fórmula (1) para calcular la pureza, resulta:

$$\text{Pureza} = \frac{\text{masa de CaC}_2}{\text{masa de muestra}} \times 100 = \frac{107,8 \text{ g}}{140 \text{ g}} \times 100 = 77,0\%$$

$$\text{pureza de la muestra de CaC}_2 = 77,0\%$$

c) Como la molalidad es la cantidad de st/kg sv, para calcular la molalidad de la solución de Ca(OH)_2 formada, debemos calcular previamente los moles que se obtienen:

junto con 1 mol C_2H_2 ---- se obtiene ---- 1 mol Ca(OH)_2

$$\text{junto con 1,60 mol C}_2\text{H}_2 \text{ ----- } z = \frac{1,60 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 1,60 \text{ mol Ca(OH)}_2$$

Como en este ejemplo el rendimiento menor a 100% es atribuible a pérdidas mecánicas, consideramos que los reactivos reaccionan totalmente.



Cap. 8



Cap. 8

Estos moles de Ca(OH)_2 están disueltos en 50 L de agua o sea 50 kg de agua, puesto que $\rho (\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g/cm}^3$. Por lo tanto, la molalidad es:

$$m = \frac{1,60 \text{ mol}}{50 \text{ kg}} = 0,032 \text{ m}$$

molalidad de la solución de $\text{Ca(OH)}_2 = 0,032 \text{ m}$

d) El Ca(OH)_2 es un electrolito fuerte que se disocia completamente en sus iones:



Como cada mol de hidróxido de calcio produce 2 moles de iones OH^- , la cantidad de iones OH^- formada es: $2 \times 1,60 \text{ mol} = 3,20 \text{ mol}$. Para calcular el número de iones OH^- debemos usar el número de Avogadro:

$$n^\circ \text{ iones OH}^- = 3,20 \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,93 \times 10^{24}$$

$$n^\circ \text{ de iones OH}^- = 1,93 \times 10^{24}$$

e) Como el CaC_2 es el reactivo limitante, si se pone a reaccionar una muestra de mayor pureza, aumenta la cantidad de CaC_2 que reacciona y por lo tanto se produce mayor cantidad de C_2H_2 (g), aumentando la presión.

4. REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS

Las reacciones químicas se producen con intercambio de energía entre el sistema reaccionante y el medio ambiente que lo rodea. El intercambio de calor es la manifestación de energía más frecuente en las reacciones químicas.

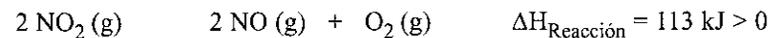
La mayoría de las transformaciones químicas se realiza en sistemas abiertos, a la presión relativamente constante de la atmósfera terrestre. Por consiguiente, consideraremos que el calor intercambiado en las reacciones químicas se realiza a presión constante, y se simboliza Q_p . Para medir el calor a presión constante, introducimos una magnitud llamada **entalpía (H)** que es una función de estado del sistema. Las funciones de estado de un sistema son aquellas que únicamente dependen de sus estados inicial y final.

De esta manera, se le asigna a cada una de las sustancias que interviene en la reacción una entalpía o contenido calorífico intrínseco, que se pone de manifiesto cuando se produce la reacción. La magnitud que mide el calor intercambiado a presión constante se conoce como **variación de entalpía (ΔH)**, de modo que: $Q_p = \Delta H$.

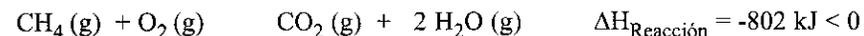
Como la entalpía es una función de estado, la variación de entalpía que se produce durante una reacción química ($\Delta H_{\text{Reacción}}$), depende únicamente del estado inicial de las sustancias reaccionantes y del estado final de los productos.

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = \Sigma H (\text{productos}) - \Sigma H (\text{reactivos})$$

- Si $\Delta H_{\text{Reacción}} > 0$, la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos, y eso significa que el sistema absorbió calor y decimos que la reacción es **endotérmica**. Por ejemplo, la reacción de descomposición del NO_2 en NO y O_2 , que se produce con la absorción de 113 kJ, es endotérmica:



- Si $\Delta H_{\text{Reacción}} < 0$, la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos, por lo que el sistema reaccionante liberó calor a su entorno y decimos que la reacción es **exotérmica**. Por ejemplo en la reacción de combustión de CH_4 con O_2 que produce CO_2 y H_2O , se liberan 802 kJ:



En resumen:

$\Delta H_{\text{Reacción}} > 0$ significa que la reacción es endotérmica

$\Delta H_{\text{Reacción}} < 0$ significa que la reacción es exotérmica

La variación de entalpía que acompaña a una reacción química a presión y temperatura constantes suele denominarse **calor de reacción**.

La ecuación en la que se indican los estados de agregación de las sustancias que intervienen y la cantidad de calor intercambiada, se conoce como ecuación termoquímica.

Hay tablas que registran los valores de ΔH para distintas reacciones.

EJERCICIOS

Nota: los datos adicionales necesarios para resolver estos problemas pueden obtenerse en la Tabla Periódica

1_ Balancear las siguientes ecuaciones químicas:

- a) $\text{KBrO}_3 \longrightarrow \text{KBr} + \text{O}_2$
- b) $\text{SiO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{CO} + \text{SiC}$
- c) $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{PH}_3 + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{P}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
- e) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2_ Dada la ecuación: $4 \text{HBr}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{Br}_2(\text{l})$

- a) Verificar si está igualada
- b) Describir la reacción química representada por la ecuación

3_ Escribir la ecuación balanceada correspondiente a cada una de las reacciones de N_2 con O_2 para formar los siguientes óxidos binarios: NO , N_2O , NO_2 y N_2O_5 .

4_ Dadas las siguientes ecuaciones:

- a) $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2(\text{g})$
- b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$
- e) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4 \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

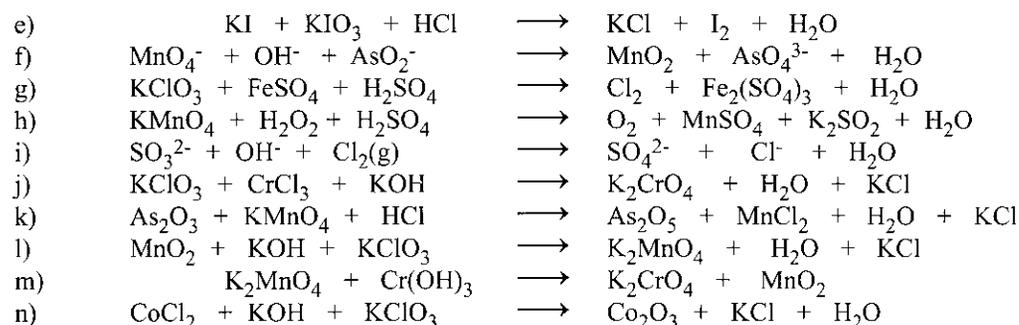
- i) Escribirlas en forma iónica
- ii) Identificar cuáles corresponden a reacciones redox
- iii) Indicar en cada una de ellas los átomos que cambian su número de oxidación

5_ Dadas las siguientes ecuaciones redox, indicar en cada una de ellas el agente oxidante y el agente reductor.

- a) $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$
- b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{Cu} + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- d) $2 \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- e) $5 \text{KI} + \text{KIO}_3 + 6 \text{HCl} \longrightarrow 6 \text{KCl} + 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

6_ Balancear las siguientes ecuaciones por el método del ion electrón.

- a) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- b) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$



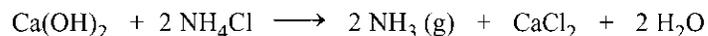
7_ Se pone a reaccionar 1,00 mol de amoníaco con exceso de óxido de cobre (II), según:



Calcular:

- la masa de óxido de cobre que reaccionó
- la cantidad de Cu que se formó
- el volumen de nitrógeno obtenido, medido a 27,0°C y 1,50 atm

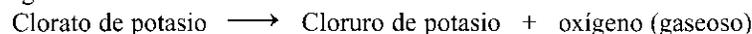
8_ El amoníaco es un gas utilizado en la industria para la fabricación de urea, ácido nítrico, productos de limpieza, etc. En un proceso para obtener amoníaco gaseoso, se tratan 25,0 kg de cal (80% de pureza en hidróxido de calcio), con exceso de cloruro de amonio. La ecuación correspondiente es:



Calcular:

- el volumen de amoníaco en m³, obtenido a 27,0°C y 760 mmHg
- la masa de agua formada, en kg

9_ a) ¿Cuántos moles de clorato de potasio son necesarios para producir 100 dm³ de oxígeno gaseoso a 0 °C y 1 atm, según la reacción representada por la ecuación siguiente:?

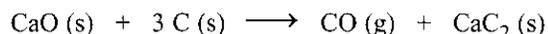


- ¿Qué masa de cloruro de potasio se obtiene junto con ese volumen de oxígeno?

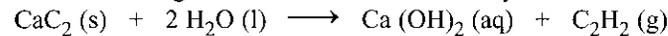
10_ El óxido de litio (Li₂O) es un sólido que puede obtenerse haciendo reaccionar litio sólido con oxígeno a 102°C. Un recipiente provisto de un émbolo contiene 50 L de oxígeno a 102°C y 1,00 atm y cierta cantidad de litio. Luego de producida la reacción el volumen final es 30 L en las mismas condiciones de presión y temperatura. Calcular:

- la masa de litio presente en el sistema inicial
- la masa de Li₂O obtenida

11_ El carburo de calcio (CaC₂) se obtiene haciendo reaccionar cal viva (80 % de pureza en CaO) con carbono, en un horno eléctrico por encima de 2000°C, según:



El carburo de calcio a su vez reacciona con el agua dando hidróxido de calcio y acetileno:

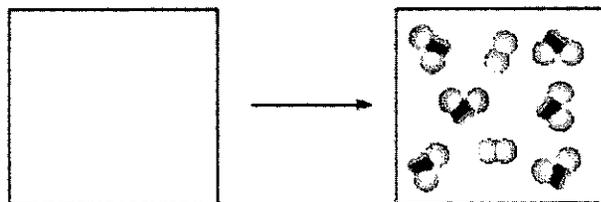
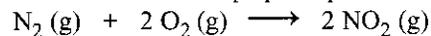


En un proceso para obtener acetileno, al reaccionar cierta masa de carburo de calcio con agua se obtuvieron 41,0 L de C₂H₂ medidos a 27,0°C y 1,20 atm. Calcular la masa de cal viva empleada.

12_ Una panadería necesita elaborar 10 tortas y dispone de 20 kg de harina, 10 docenas de huevos y 1,40 kg de manteca. Si cada torta requiere 1 kg de harina, 6 huevos y 200 g de manteca, determinar:

- cuántas tortas puede elaborar, con los ingredientes disponibles
- qué ingrediente y en qué cantidad debe comprar
- cuánto sobra de los demás ingredientes

13_ En el diagrama a la derecha se representa a nivel molecular una pequeña porción del estado final de la reacción representada por:

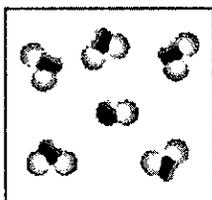


- Identificar el reactivo limitante
- Dibujar en el diagrama, a la izquierda, una representación del estado inicial

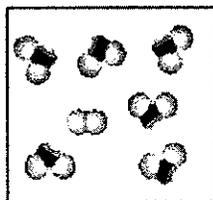
14_ Se ponen a reaccionar 6,00 mol de NO (g) con 4,00 mol de O₂ (g). La ecuación que representa el proceso es:



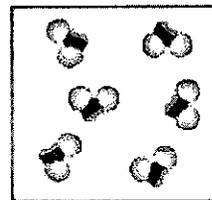
Indicar cuál de los siguientes esquemas de partículas representa correctamente el sistema final.



I

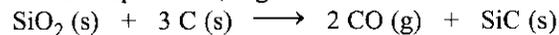


II



III

15_ El carborundo, esencialmente carburo de silicio, es un material muy duro utilizado comercialmente como abrasivo. Se obtiene calentando sílice (SiO₂) con carbono a altas temperaturas, según:

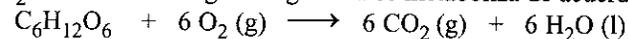


Se ponen a reaccionar 4,50 mol de C con 132 g de una muestra de sílice que contiene 11,8 g de impurezas inertes. Calcular:

- la cantidad del reactivo en exceso que permanece sin reaccionar
- la masa de SiC obtenido

16_ Los organismos vivos emplean los hidratos de carbono como fuente energética, y al degradarlos en el proceso de respiración celular,

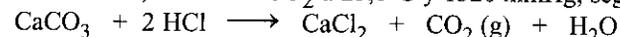
consumen O_2 y producen CO_2 y H_2O liberando energía. La glucosa se metaboliza de acuerdo con la reacción representada por:



Un licor dulce tiene 30,0 % m/v de glucosa. Una persona ingiere 75,0 cm^3 de dicha bebida.

- Calcular el volumen de oxígeno necesario para metabolizar toda la glucosa ingerida, medido a $36^\circ C$ y 1 atm
- Si la reacción se detiene cuando se ha metabolizado el 80,0 % de la glucosa, calcular el volumen de CO_2 (g) medido a $0^\circ C$ y 1 atm y la masa de agua que se produce en el metabolismo

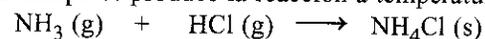
17_ El mármol es una variedad cristalina y compacta de caliza, que es un mineral rico en carbonato de calcio. Por tratamiento de 50,0 g de mármol con exceso de HCl, se obtuvieron 5,50 dm^3 de CO_2 a $25,0^\circ C$ y 1520 mmHg, según:



Calcular:

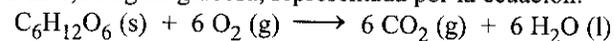
- el porcentaje de carbonato de calcio presente en el mármol
- la cantidad de HCl consumida
- la masa de agua obtenida
- el número de iones Cl^- en el $CaCl_2$ obtenido

18_ En un recipiente rígido de 10 dm^3 se colocan 8,50 g de NH_3 y cierta masa de cloruro de hidrógeno a $27^\circ C$, siendo la presión total del sistema 3,10 atm. Luego de un tiempo se produce la reacción a temperatura constante, según:



- Calcular la cantidad de sólido formado.
- Calcular la presión total del sistema gaseoso luego de completada la reacción. Considerar despreciable el volumen ocupado por el sólido.
- El sólido obtenido se disuelve en 300 cm^3 de agua ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$). Calcular la molalidad de la solución resultante.

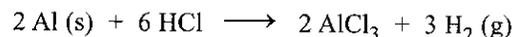
19_ Se produce la combustión completa de 1,00 kg de glucosa, representada por la ecuación:



Sabiendo que se obtienen 30,0 moles de agua, calcular:

- el rendimiento de la reacción
- el volumen de CO_2 obtenido a $25^\circ C$ y 1,50 atm

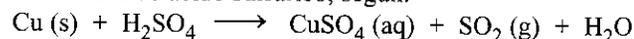
20_ Al hacer reaccionar 90,0 g de una muestra de aluminio (90,0% de pureza) con 10 mol de HCl se obtienen 55,0 dm^3 de H_2 (g) a $25^\circ C$ y 1216 mmHg, según:



Calcular:

- el rendimiento de la reacción
- la masa de $AlCl_3$ formada

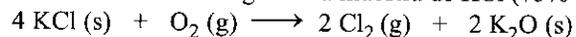
21_ Se hacen reaccionar 6,35 g de Cu con exceso de ácido sulfúrico, según:



Si el rendimiento de la reacción es del 90%, calcular:

- la masa de agua formada.
- el volumen de SO_2 obtenido a $0^\circ C$ y 1 atm.

22_ En un recipiente rígido de 25 L, se ponen a reaccionar 200 g de una muestra de KCl (75% de pureza) con 1,00 mol de O_2 (g), según:

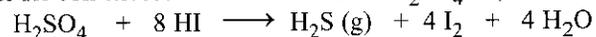


Sabiendo que se obtienen 90,0 g de óxido de potasio, calcular:

a) el rendimiento de la reacción.

b) la presión que soporta el recipiente luego de concluida la reacción a 27,0°C. (Despreciar el volumen ocupado por el sólido y considerar que el rendimiento sólo se debe a pérdidas mecánicas).

23_ Se ponen a reaccionar 1,60 moles de HI con exceso de una solución de H₂SO₄ 72,5% m/m, según:



La mitad del gas H₂S formado se hace burbujear en un recipiente con agua, obteniéndose 900 cm³ de solución de H₂S 0,100 M.

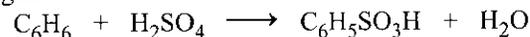
a) Calcular la masa mínima de solución de H₂SO₄ que debe utilizarse.

b) Calcular el rendimiento de la reacción.

c) Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el agua obtenida.

d) Si se repite la reacción con una solución más diluida de H₂SO₄, sin modificar las demás condiciones, indicar si se obtiene menor masa de yodo.

24_ Una muestra de 400 cm³ de benceno de densidad 0,878 g/cm³ y cuya pureza es 97,0%, se hace reaccionar con 500 cm³ de una solución 98,0% m/V de ácido sulfúrico, según:



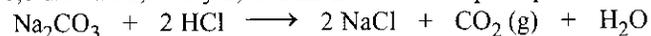
Se obtienen 654 g de ácido bencenosulfónico (C₆H₅SO₃H). Calcular:

a) el rendimiento de la reacción.

b) los moles de agua formados.

c) la masa que quedaría sin reaccionar del reactivo que está en exceso, suponiendo un rendimiento del 100%.

25_ La Soda Solvay (carbonato de sodio) es utilizada en la industria en la fabricación de vidrio, jabón en polvo, papel, etc. Se hacen reaccionar 400 g de Soda Solvay técnica (80% de pureza en Na₂CO₃) con 4,00 dm³ de solución acuosa de HCl 1,25 M. El CO₂ (g) obtenido ocupa un volumen de 50,0 dm³ a 32,0 °C y 1,00 atm. La ecuación que representa el proceso es:



a) Calcular el rendimiento de la reacción.

b) Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el agua formada.

c) Si se aumenta la masa de Soda Solvay, y se efectúa la reacción sin modificar las demás condiciones, indicar si aumenta el volumen de CO₂ (g) que se obtiene.

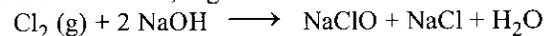
26_ Un método industrial para sintetizar ácido acético consiste en tratar metanol con CO (g). En determinadas condiciones se hacen reaccionar 1,98 kg de una muestra de metanol de 98,0% de pureza, con 50,0 dm³ de CO (g) medido a 100 °C y 50,0 atm. El rendimiento de la reacción es 90,0%.

a) Escribir la reacción que representa a este proceso.

b) Calcular el volumen de ácido acético (ρ = 1,049 g/cm³) obtenido.

c) Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el ácido acético producido.

27_ El agua lavandina utilizada como blanqueador y bactericida, es esencialmente una solución de NaClO en agua, que se obtiene haciendo burbujear cloro gaseoso sobre una solución de NaOH, según:

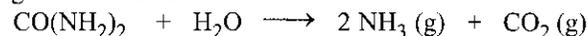


Se hacen burbujear 142 g de cloro gaseoso sobre 40,0 dm³ de una solución de NaOH 0,150 M. La reacción ocurre con un rendimien-

to del 85,0%, por pérdidas mecánicas. Calcular:

- la masa que quedó sin reaccionar del reactivo que está en exceso.
- la masa de NaClO formada.

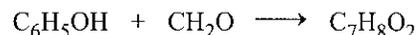
28_ La urea es un compuesto orgánico utilizado como fertilizante y en alimentos balanceados para animales. En determinadas condiciones, la urea reacciona con el agua según la ecuación:



Se hace reaccionar una cierta masa de urea con exceso de agua. Los gases producidos con un rendimiento de 75,0%, se recogen en un recipiente cerrado de 74,0 L a 27,0°C, donde ejercen 2,00 atm de presión. Calcular:

- la masa de CO₂ formada.
- la masa de urea que se puso a reaccionar.
- la presión parcial del amoníaco en el recipiente.

29_ El fenol es un compuesto orgánico utilizado en la síntesis de diversos polímeros. Por copolimerización de fenol con formaldehído se obtienen las bakelitas, uno de los polímeros sintéticos más antiguos. El primer paso de esta síntesis está representado por la siguiente ecuación:



Se hacen reaccionar cantidades estequiométricas de fenol y formaldehído y se obtienen 620 g del producto. El rendimiento de la reacción es 91,0%.

- Calcular las masas de fenol y de formaldehído que se pusieron a reaccionar.
- Si la experiencia se repite empleando una muestra de fenol de 98,0% de pureza, determinar qué masa debe ponerse a reaccionar para obtener igual masa de producto.

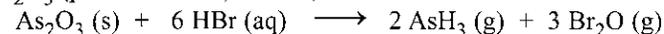
30_ Se desean obtener 100 dm³ de cloro gaseoso a 23,0°C y 760 mm Hg, haciendo reaccionar pirolusita (mineral que contiene 80,0% de MnO₂), con exceso de solución de HCl 10,5 M, según:



El rendimiento de la reacción es 87,0%. Calcular:

- la masa de pirolusita necesaria.
- la masa de agua formada.

31_ Se hacen reaccionar 51,9 g de As₂O₃ (pureza = 95 %) con 62,5 cm³ de una solución de HBr 64,8% m/v, de acuerdo con la ecuación:

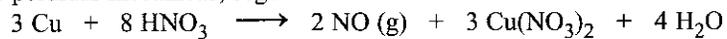


Los gases producidos por la reacción (80 % de rendimiento) se reciben a 177°C en un recipiente rígido donde la presión parcial del Br₂O (g) es 1,08 atm.

- Calcular el volumen del recipiente en el que se reciben los gases formados.
- Calcular la presión total que soporta dicho recipiente.
- Calcular el número total de átomos de hidrógeno contenidos en los productos obtenidos.
- Calcular qué masa y de qué reactivo, quedaría sin reaccionar si el rendimiento fuese 100 %.
- Indicar si la masa de productos obtenidos aumenta, si en iguales condiciones se emplea una solución más concentrada de HBr.

32_ Una muestra impura de 706 g de Cu (75,0% de pureza) se hace reaccionar con 60,0 dm³ de una solución 0,500 M de HNO₃, con

un rendimiento de 90,0% por pérdidas mecánicas, según:



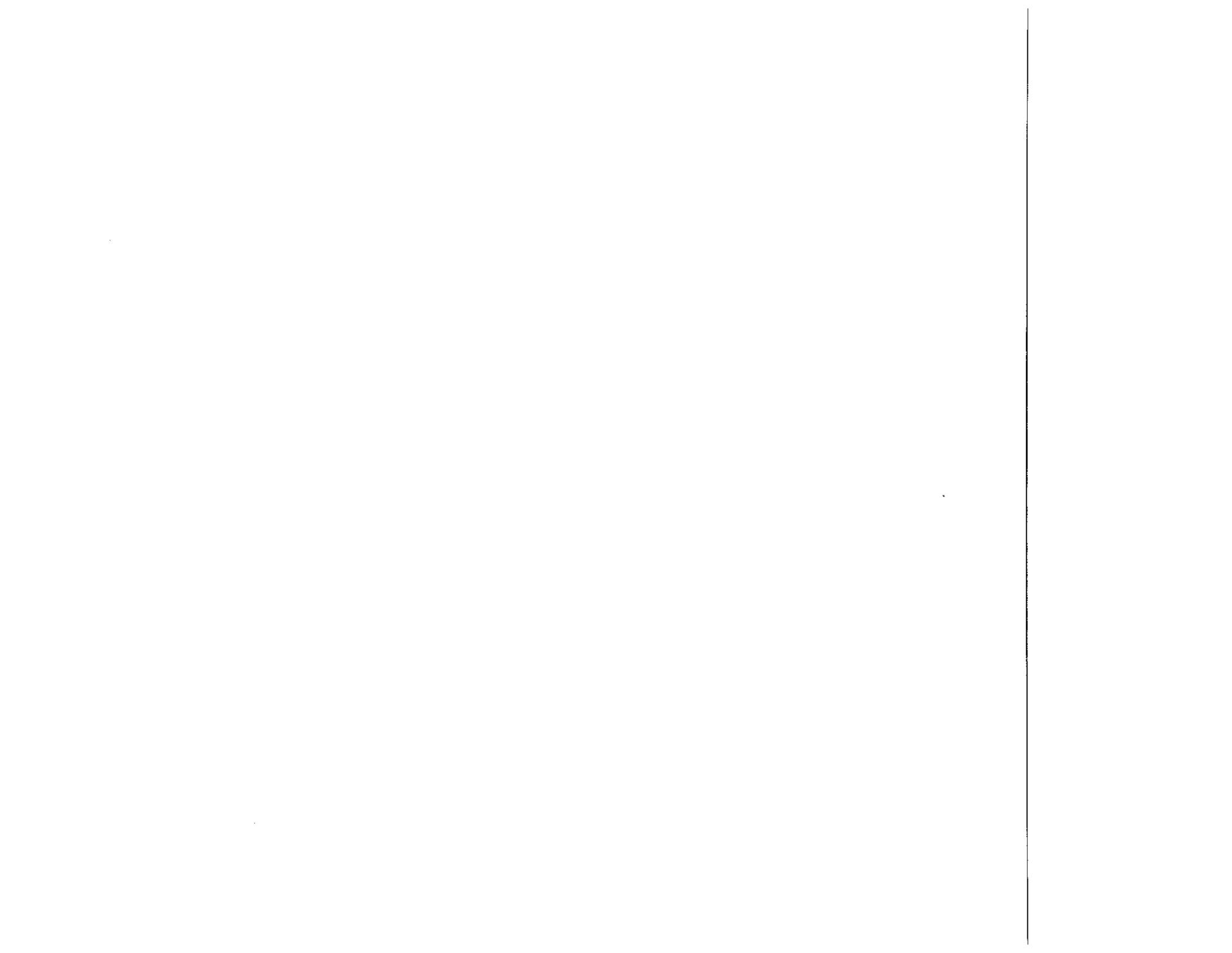
El NO gaseoso desprendido es recogido en un recipiente de 61,5 dm³ a 27,0°C y 1520 mmHg.

- Identificar el reactivo limitante
- Calcular la masa que queda sin reaccionar del reactivo que se halla en exceso
- Calcular la cantidad de sal obtenida
- Calcular el número de átomos de hidrógeno contenidos en el H₂O formada
- Indicar si la masa de productos obtenidos aumenta, si se emplea el mismo volumen de una solución más concentrada de HNO₃ sin modificar las demás condiciones

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 7_ a) 119 g b) 1,50 mol c) 8,20 dm³
- 8_ a) 13,3 m³ b) 9,70 kg
- 9_ a) 2,98 mol b) 222 g
- 10_ a) 18,2 g b) 39,0 g
- 11_ 140 g
- 12_ a) 7 b) manteca: 600 g c) 10 kg harina y 5 docenas de huevos
- 14_ II
- 15_ a) 0,50 mol de SiO₂ b) 60,2 g
- 16_ a) 19,0 dm³ b) 13,4 dm³ de CO₂ y 10,8 g de agua
- 17_ a) 90,0% b) 0,900 mol c) 8,10 g d) 5,42 × 10²³ iones
- 18_ a) 0,500 mol b) 0,64 atm c) 1,67 m
- 19_ a) 90,0% b) 489 dm³
- 20_ a) 80% b) 320 g
- 21_ a) 3,24 g b) 2016 cm³
- 22_ a) 95,0 % b) 1,43 atm

- 23_ a) 27,0 g b) 90% c) $8,67 \times 10^{23}$
- 24_ a) 94,8% b) 4,14 mol c) 62,0 g de ácido sulfúrico
- 25_ a) 80,0% b) $2,408 \times 10^{24}$
- 26_ b) 3121 cm³ c) $1,31 \times 10^{26}$ átomos
- 27_ a) 80,0 g NaOH b) 127 g
- 28_ a) 88,0 g b) 160 g c) 1,33 atm
- 29_ a) 516 g de fenol y 165 g de formaldehído b) 527 g fenol
- 30_ a) 515 g b) 148 g
- 31_ a) 6,83 L b) 1,80 atm c) $2,40 \times 10^{23}$ d) 32,8 g As₂O₃ e) aumenta
- 32_ a) Cu b) 490 g c) 7,50 mol d) $1,204 \times 10^{25}$ e) no



11

LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

1. INTRODUCCIÓN
2. CÓMO EXPRESAR LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN
3. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LA CONCENTRACIÓN: ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN
Determinación de los órdenes parciales de reacción y de la constante de velocidad
4. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA
5. MECANISMOS DE REACCIÓN
6. LOS CATALIZADORES

1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior estudiamos los cambios químicos, o sea los procesos mediante los cuales se rompen enlaces en los reactivos y se forman nuevos enlaces para dar origen a productos distintos (las reacciones químicas).

Sin embargo, no hicimos ninguna mención a la velocidad con que se producen estos cambios. Esta cuestión es fundamental: por ejemplo, en un proceso industrial es importante conocer la velocidad de la reacción de interés para evaluar su viabilidad económica; las reacciones químicas que ocurren en nuestro cuerpo deben producirse a la velocidad adecuada para sostener la vida; habitualmente mantenemos los alimentos a baja temperatura, lo que nos permite conservarlos por más tiempo ya que disminuye la velocidad de ciertas reacciones que conducirían a la pérdida de sus propiedades nutritivas.

La rama de la Química que estudia la velocidad de las reacciones se denomina Cinética Química.

La cinética de las reacciones tiene que ver, sencillamente, con la medida de velocidades de reacción. La Química toda tiene que ver con las reacciones, ya que constituyen los procesos mediante los cuales la materia se transforma. De manera que el conocimiento de las velocidades a las cuales ocurren las reacciones químicas tiene importancia práctica fundamental.

Si bien nos ocuparemos en forma introductoria y breve de la determinación de velocidades de reacción, a la cinética química le incumbe un campo mucho más amplio que la mera determinación experimental de velocidades: la Cinética Química estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones y también los **mecanismos** mediante los cuales se producen dichas reacciones.

En general, los productos de las reacciones químicas se obtienen a partir de los reactivos luego de una secuencia de reacciones *elementales* que, combinadas, resultan en la reacción global. Dicha secuencia de reacciones elementales (“pasos”) constituye el *mecanismo* de la reacción en estudio. Su determinación y análisis permite saber por qué una dada reacción ocurre a una cierta velocidad y cómo afectan diversas variables experimentales a su valor. La determinación del mecanismo de las reacciones es uno de los aportes centrales que incumben a la cinética química, con importantes implicancias científicas, tecnológicas, económicas y ambientales.

La velocidad de las reacciones químicas depende, entre otros factores de:

- 1- La concentración de los reactivos (y a veces también de los productos).
- 2- La temperatura.
- 3- Los catalizadores (modificadores de la velocidad, ya sea para acelerar o retardar la reacción).

Una reacción elemental es aquella que ocurre en un solo paso, es decir que no puede ser “descompuesta” en reacciones más sencillas, como por ejemplo la reacción $N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$.

La mayoría de las reacciones dadas como ejemplos en este libro ocurren mediante mecanismos de dos o más pasos, como por ejemplo la reacción $H_2(g) + 2 ICl(g) \rightarrow I_2(g) + 2 HCl(g)$.

Una ecuación química representa solo a los estados inicial (reactivos) y final (productos) del sistema y por lo tanto no brinda información sobre los pasos intermedios que los conectan.

2. CÓMO EXPRESAR LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

Cuando planteamos una ecuación química distinguimos reactivos de productos. Cuando en la práctica ponemos en contacto a los reactivos para producir una reacción, una forma razonable de comprobar si la reacción realmente ocurre consiste en verificar si las cantidades de los reactivos disminuyen y las de los productos aumentan. Esta comprobación puede ser fácilmente apreciable por nuestros sentidos si la reacción provoca al sistema un cambio de color (inclusive a veces pueden apreciarse coloraciones intermedias durante el transcurso de la reacción entre los colores inicial y final del sistema), o bien si la reacción ocurre en fase líquida y produce gases, se observarán como burbujas.

Para las reacciones químicas, es tan importante verificar que ocurren, como determinar a qué velocidad lo hacen. Dado que en muchos casos nos interesan las reacciones que ocurren en fase líquida acuosa y que en tales circunstancias el sistema mantiene su volumen casi constante, es útil y habitual que la velocidad se exprese como la variación de la concentración (molar, generalmente) de un reactivo o un producto a medida que transcurre el tiempo.

En general, para una especie X en una reacción química se define la **velocidad de cambio de concentración** como la variación de su concentración luego de un cierto intervalo de tiempo.

$$v_x = \frac{\Delta[X]}{\Delta t}$$

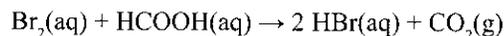
Donde $\Delta[X] = [X]_{\text{final}} - [X]_{\text{inicial}}$

y Δt es el intervalo de tiempo que transcurre entre el momento final y el inicial de observación.

Esta magnitud suele determinarse por vía experimental, mediante análisis químicos de las concentraciones de reactivos y productos.

Su valor es negativo si corresponde a un reactivo y positivo si corresponde a un producto, ya que la concentración de los reactivos disminuye y la de los productos aumenta a medida que transcurre la reacción.

Consideremos, por ejemplo, que se estudia la reacción siguiente:



y que asignamos el valor cero a la variable tiempo ($t = 0$ s) en el instante en que se mezclan los reactivos, con concentraciones iniciales de bromo y de ácido metanoico iguales a 0,0120 mol/L, y concentraciones iniciales 0,00 mol/L para los productos (es decir, que se parte de la mezcla de reactivos).

Luego de transcurridos 50 segundos se determina que las concentraciones de reactivos y productos son:

$$\begin{aligned}[\text{Br}_2] &= 0,0101 \text{ mol/L} \\ [\text{HCOOH}] &= 0,0101 \text{ mol/L} \\ [\text{HBr}] &= 0,0038 \text{ mol/L} \\ [\text{CO}_2] &= 0,0019 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Estrictamente, será una velocidad media de cambio de concentración si el intervalo de tiempo considerado es discreto (como en el ejemplo dado hasta aquí) o una velocidad instantánea de cambio de concentración, si el intervalo de tiempo es arbitrariamente pequeño. Para nuestros propósitos, los ejemplos refieren a velocidades medias, aunque no explicitemos tal distinción.

Entonces, la velocidad de desaparición del reactivo bromo es:

$$v_{\text{Br}_2} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{0,0101 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0,0120 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{50 \text{ s} - 0 \text{ s}} = \frac{-0,0019 \text{ mol}}{50 \text{ L s}} = -3,8 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

la cual en este caso debe ser igual a la velocidad de desaparición del ácido metanoico, debido a que las concentraciones iniciales y a los 50 s de ambos reactivos es la misma.

En cuanto a los productos de la reacción, la velocidad de aparición de bromuro de hidrógeno es:

$$v_{\text{HBr}} = \frac{\Delta[\text{HBr}]}{\Delta t} = \frac{0,0038 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{50 \text{ s} - 0 \text{ s}} = \frac{0,0038 \text{ mol}}{50 \text{ L s}} = 7,6 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

mientras que la correspondiente a la aparición de dióxido de carbono es:

$$v_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{0,0019 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{50 \text{ s} - 0 \text{ s}} = \frac{0,0019 \text{ mol}}{50 \text{ L s}} = 3,8 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

En el ejemplo de la reacción del bromo con el ácido metanoico, obtuvimos tres valores distintos de velocidad de cambio de concentración. Esto es poco práctico para referirnos a la velocidad de la reacción, ya que sería mucho más útil disponer de un único valor.

Por eso, se define la velocidad de una reacción química teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación que la representa y las velocidades de cambio de concentración, *cambiando el signo* a las de los reactivos y conservándolo en las de los productos. Se obtiene así un único valor *positivo* que denominamos **velocidad de reacción** .

Para una reacción general



la velocidad de reacción se expresa como

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{r} \frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{1}{z} \frac{\Delta[Z]}{\Delta t} = \frac{1}{e} \frac{\Delta[E]}{\Delta t}$$

o, lo que es lo mismo:

$$v = -\frac{v_A}{a} = -\frac{v_R}{r} = \frac{v_Z}{z} = \frac{v_E}{e}$$

En nuestro ejemplo,

$$v = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{HCOOH}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HBr}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = 3,8 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

o bien,

$$v = -v_{\text{Br}_2} = -v_{\text{HCOOH}} = \frac{v_{\text{HBr}}}{2} = v_{\text{CO}_2} = 3,8 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

Como se puede apreciar, esta definición es muy útil ya que se obtiene un único valor para caracterizar la velocidad de reacción.

Ejemplo 11.1

En la reacción representada por $A \rightarrow$ productos, la concentración de A es inicialmente 0,2550 M y 40 min más tarde es 0,2035 M. ¿Cuál es la velocidad media de reacción en dicho intervalo de tiempo, expresada en (a) M min^{-1} ; (b) M s^{-1} ?

Resolución:

Consideraremos que $t = 0$ min cuando $[A] = 0,2550 \text{ M} = [A]_0$ y $t = 40$ min cuando $[A] = 0,2035 \text{ M} = [A]_{40}$. Entonces,

(a)

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_{40} - [A]_0}{40 \text{ min} - 0 \text{ min}} = -\frac{0,2035 \text{ M} - 0,2550 \text{ M}}{40 \text{ min}} = \frac{0,0515 \text{ M}}{40 \text{ min}}$$

$$(b) \quad = 1,29 \times 10^{-3} \frac{\text{M}}{\text{min}}$$

Para expresar la velocidad de reacción en unidades de M/s (o bien $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$), basta recordar que $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$, por lo tanto y en base al planteo anterior:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \dots = \frac{0,0515 \text{ M}}{40 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 2,15 \times 10^{-5} \frac{\text{M}}{\text{s}}$$

Por lo tanto, las respuestas son: (a) $1,29 \times 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$; (b) $2,15 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$.

Como toda expresión que depende de los coeficientes estequiométricos, el valor de la velocidad de una reacción debe especificarse consignando la ecuación estequiométrica correspondiente. Es decir, dicho valor dependerá de la forma en que se ha escrito la ecuación química, como mostraremos en el ejemplo siguiente.

Las soluciones de H_2O_2 se desproporcionan (dismutan) espontáneamente a temperatura ambiente. En ausencia de catalizadores lo hacen en forma extremadamente lenta, pero la reacción se acelera mucho en presencia de metales (Pt, Ag), de MnO_2 , de la enzima catalasa (cuyo efecto se puede observar como burbujas al verter agua oxigenada sobre una herida) o de trazas de bases provenientes del vidrio. Por tal motivo, se almacenan en recipientes de plástico encerados y estabilizados con urea. Incluso una pequeña partícula de polvo puede iniciar la descomposición en soluciones concentradas, de modo que se envasan y trasladan en condiciones libres de polvo y de metales. La función del agua oxigenada como agente oxidante o reductor es muy conocida y de mucha utilidad en Química Analítica. Cuando actúa como agente oxidante, se reduce a agua en medio ácido: $2 H^+ + 2 e^- + H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O$ y a ion hidróxido en medio básico: $2 e^- + H_2O_2 \rightarrow 2 OH^-$. Como agente reductor, se oxida a oxígeno molecular: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$ (medio ácido); $H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 2 e^-$ (medio básico).

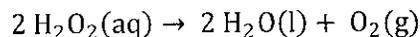
Consideremos la reacción de descomposición del agua oxigenada para dar agua y oxígeno gaseoso como productos. En un experimento realizado para medir su velocidad inicial se obtuvieron los valores siguientes:

$$\begin{array}{l} t = 0 \text{ s} \\ t = 200 \text{ s} \end{array} \quad \begin{array}{l} [H_2O_2] = 1,85 \text{ M} \\ [H_2O_2] = 1,62 \text{ M} \end{array}$$

En base a estos datos, la velocidad de desaparición del agua oxigenada es:

$$v_{H_2O_2} = \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{1,62 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 1,85 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{200 \text{ s} - 0 \text{ s}} = \frac{-0,230 \text{ mol}}{200 \text{ L s}} = -1,15 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

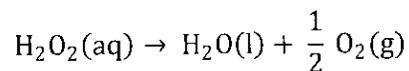
Si representamos a la reacción con la ecuación química siguiente:



La velocidad de la reacción es:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{v_{H_2O_2}}{2} = 5,75 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

Pero si representamos a la reacción con la ecuación siguiente:



la velocidad de reacción es:

$$v = -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -v_{H_2O_2} = 1,15 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

Notemos que la velocidad de desaparición del agua oxigenada es independiente de la forma en que escribimos la ecuación química. Naturalmente así debe ser ya que el valor de $v_{H_2O_2}$ es el resultado de medidas experimentales. Sin embargo, la velocidad de reacción es distinta, ya que depende de los coeficientes estequiométricos.

Hemos visto que la velocidad de una reacción suele expresarse en unidades de concentración sobre tiempo. En el caso de reacciones que ocurren en fase gaseosa la cinética de la reacción se suele estudiar midiendo cambios de presión a lo largo del tiempo. En esos casos, las velocidades se expresan por ejemplo en Pa s^{-1} , atm s^{-1} , etc.

Así, para la reacción: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

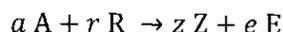
La velocidad de reacción, expresada en función de las presiones parciales de los reactivos y del producto, se expresa:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{p(\text{H}_2)}{\Delta t} = -\frac{p(\text{O}_2)}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{\Delta t}$$

3. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LA CONCENTRACIÓN: ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

Desde que se comenzaron a estudiar las velocidades de las reacciones, los experimentos mostraron que la velocidad suele depender de las concentraciones de los reactivos (y a veces también de los productos). Por ello, se propuso una expresión general para mostrar esta relación. Esta es la llamada ecuación de velocidad de una reacción, que se expresa como el producto del **coeficiente (o constante) de velocidad** k y de las concentraciones de reactivos y productos, cada uno elevado a una potencia denominada **orden parcial**.

De forma general, para la transformación:



La ecuación de velocidad es

$$v = k [\text{A}]^n [\text{R}]^m [\text{Z}]^i [\text{E}]^j$$

Los exponentes n , m , i y j son los órdenes parciales respecto de A, R, Z y E respectivamente. La suma $n + m + i + j$ constituye el **orden total** (u orden global) de la reacción.

En los ejemplos que trataremos, los productos no intervienen en la ecuación de velocidad. En tales casos la ecuación general se reduce a:

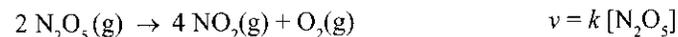
$$v = k [\text{A}]^n [\text{R}]^m$$

La constante de velocidad k y los órdenes parciales n y m se determinan experimentalmente. Es importante señalar que n y m no coinciden, en general, con los coeficientes estequiométricos a y r . Lo hacen estrictamente cuando se trata de una reacción elemental (aquella cuyo mecanismo consiste en un solo paso).

Las unidades de k dependen del orden total de la reacción. Considerando variaciones de concentración molar con el tiempo medido en segundos, si el orden total es n , las unidades de k son: $\text{s}^{-1} \text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1}$.

El valor numérico de esta constante de proporcionalidad k es igual al de la velocidad de la reacción química estudiada cuando todas las concentraciones son unitarias (en nuestro ejemplo, cuando $[A] = [R] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$).

Podemos analizar distintos ejemplos de reacciones cuyas ecuaciones de velocidad se han determinado experimentalmente, para apreciar cómo varían las unidades en que se expresa la constante o coeficiente de velocidad:



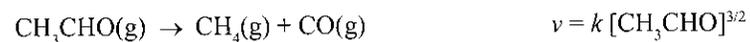
- Reacción de orden total 1 (o de primer orden total).
- Dimensiones de k : (tiempo)⁻¹.

Unidades de k (por ej.): s⁻¹, h⁻¹, etc.



- Reacción de orden total 2 (o de segundo orden total).
- De primer orden respecto al H₂ y de primer orden respecto al I₂.
- Dimensiones de k : (tiempo)⁻¹(concentración)⁻¹.

Unidades de k (por ej.): s⁻¹ mol⁻¹ L, min⁻¹ mol⁻¹ L, etc.



- Reacción de orden total 3/2.
- Dimensiones de k : (tiempo)⁻¹(concentración)^{-1/2}.

Unidades de k (por ej.): min⁻¹ M^{1/2}, h⁻¹ M^{-1/2}, etc.

Existen algunos casos, como en la descomposición de la fosfina (PH₃), donde la velocidad es independiente de la concentración:



- Reacción de orden cero.
- Dimensiones de k : (concentración)(tiempo)⁻¹.

Unidades de k (por ej.): M s⁻¹, M min⁻¹, etc.

Determinación de los órdenes parciales de reacción y de la constante de velocidad

Uno de los métodos consiste en medir la velocidad inicial (aquella que se determina a partir de la mezcla de los reactivos) de la reacción en estudio, manteniendo en dos o más experimentos las concentraciones iniciales de todos los reactivos constantes excepto la de uno de ellos para ver cómo afecta su cambio el valor de la velocidad inicial.

Para ejemplificar el uso de este método consideremos la reacción química entre el cloruro de metilo y el agua, representada por la ecuación



Al efecto de establecer su ecuación de velocidad contamos con los datos experimentales tabulados a continuación, determinados a una cierta temperatura. La velocidades fueron obtenidas midiendo alguna propiedad del sistema relacionada con la concentración de reactivos o productos.

Experimento	$[\text{CH}_3\text{Cl}]_{t=0}$ (mol/L)	$[\text{H}_2\text{O}]_{t=0}$ (mol/L)	Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,250	0,250	2,83
2	0,500	0,250	5,67
3	0,250	0,500	11,35

Para determinar el orden respecto de cada reactivo, planteamos la ecuación general de velocidad $v = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^n [\text{H}_2\text{O}]^m$ y analizamos los cambios de la velocidad de la reacción cuando cambia la concentración de un reactivo mientras que la concentración del otro permanece constante.

- En los experimentos 1 y 2 no cambia $[\text{H}_2\text{O}]$. El cambio de velocidad se debe entonces al cambio de $[\text{CH}_3\text{Cl}]$. Como al duplicar $[\text{CH}_3\text{Cl}]$ la velocidad se duplica podemos deducir que el orden parcial respecto de CH_3Cl es 1 (uno).
- En los experimentos 1 y 3 no cambia $[\text{CH}_3\text{Cl}]$. El cambio de velocidad se debe al cambio de $[\text{H}_2\text{O}]$. Como al duplicar $[\text{H}_2\text{O}]$ se cuadruplica la velocidad podemos deducir que el orden parcial respecto del H_2O es 2 (dos).

Las deducciones de los párrafos anteriores pueden realizarse sencillamente, ya que los datos experimentales informados en la tabla lo permiten.

En forma general, conviene realizar el cálculo sistemático de los órdenes parciales relacionando los experimentos adecuados:

En un primer paso, relacionamos la velocidad para el experimento 2 con la del experimento 1, donde la única diferencia en las condiciones iniciales es el cambio en la concentración de CH_3Cl :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{CH}_3\text{Cl}]_2^n [\text{H}_2\text{O}]_2^m}{k[\text{CH}_3\text{Cl}]_1^n [\text{H}_2\text{O}]_1^m}$$

Teniendo en cuenta que $[\text{CH}_3\text{Cl}]_2$ es el doble que $[\text{CH}_3\text{Cl}]_1$, o sea $[\text{CH}_3\text{Cl}]_2 = 2 \times [\text{CH}_3\text{Cl}]_1$, y que $[\text{H}_2\text{O}]_2$ es igual a $[\text{H}_2\text{O}]_1$ podemos reemplazar en la relación anterior y nos queda:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{(2 \times [\text{CH}_3\text{Cl}]_1)^n [\text{H}_2\text{O}]_1^m}{[\text{CH}_3\text{Cl}]_1^n [\text{H}_2\text{O}]_1^m}$$

Simplificando las concentraciones de agua, y considerando las propiedades de la potenciación obtenemos:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{2^n [\text{CH}_3\text{Cl}]_1^n}{[\text{CH}_3\text{Cl}]_1^n}$$

Simplificando las concentraciones de cloruro de metilo se obtiene

$$\frac{v_2}{v_1} = 2^n$$

Considerando los valores de la velocidad obtenidos para ambos experimentos:

$$2^n = \frac{5,67}{2,83} = 2,004 \approx 2$$

Con lo cual el orden parcial respecto de CH_3Cl es $n = 1$.

Procediendo de manera análoga con los experimentos 3 y 1, podemos obtener el orden parcial respecto del agua, m :

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[\text{CH}_3\text{Cl}]_3^n [\text{H}_2\text{O}]_3^m}{k[\text{CH}_3\text{Cl}]_1^n [\text{H}_2\text{O}]_1^m} = \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}]_1^n (2 \times [\text{H}_2\text{O}]_1)^m}{[\text{CH}_3\text{Cl}]_1^n [\text{H}_2\text{O}]_1^m} = \frac{2^m [\text{H}_2\text{O}]_1^m}{[\text{H}_2\text{O}]_1^m} = 2^m = \frac{11,35}{2,83} = 4,011 \approx 4$$

$$\therefore m = 2$$

Si bien los órdenes parciales pueden tener valores numéricos cualesquiera, es muy habitual que estos sean enteros o fraccionarios. Por esa razón redondeamos los cocientes v_2/v_1 y v_3/v_1 al entero más próximo (2 y 4, respectivamente) para determinar n y m en este ejemplo.

El orden total de la reacción es igual a 3 (tres).

El valor de k se calcula como el promedio del obtenido en cada uno de los experimentos a partir de la expresión:

$$k = v / ([\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]^2)$$

$$k_1 = 2,83 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} / (0,250 \text{ mol L}^{-1} \times (0,250 \text{ mol L}^{-1})^2) = 181,12 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 5,67 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} / (0,500 \text{ mol L}^{-1} \times (0,250 \text{ mol L}^{-1})^2) = 181,44 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 11,35 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} / (0,250 \text{ mol L}^{-1} \times (0,500 \text{ mol L}^{-1})^2) = 181,60 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

El valor de la constante o coeficiente de velocidad resulta ser $k = 181,4 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$.

Como ya mencionamos, las unidades de k quedaron determinadas una vez conocido el orden total de la reacción.

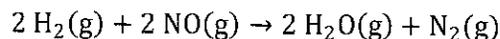
Por lo tanto, la ecuación de velocidad de la reacción a la temperatura en que se realizaron los experimentos es:

$$v = 181,4 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]^2$$

El conocimiento de la ecuación de velocidad de una reacción química es útil, entre otros motivos, para estimar cuál será la velocidad de la reacción a una cierta temperatura, a partir de un conjunto dado de concentraciones de los reactivos cuyo orden parcial es distinto de cero.

Ejemplo 11.2

Se tienen los datos siguientes para la reacción entre el hidrógeno y el monóxido de nitrógeno a $650 \text{ }^\circ\text{C}$:



Experimento	$[\text{H}_2]_{t=0}$ (mol/L)	$[\text{NO}]_{t=0}$ (mol/L)	Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,100	0,250	$2,16 \times 10^{-5}$
2	0,0500	0,250	$1,08 \times 10^{-5}$
3	0,100	0,125	$5,40 \times 10^{-6}$

Calcular en base a los resultados experimentales:

- el orden total de la reacción.
- la constante de velocidad.
- la velocidad de la reacción cuando $[\text{H}_2] = 0,750 \text{ mol/L}$ y $[\text{NO}] = 0,550 \text{ mol/L}$.
- la velocidad de cambio de concentración del agua.

Resolución:

Los subíndices indicarán el número de experimento al que se refieren las magnitudes.

(a) Para determinar el orden parcial de H_2 , consideramos los experimentos 1 y 2. Dado que $[H_2]_1/[H_2]_2 = 2 = v_1/v_2$ el orden parcial respecto de H_2 es igual a 1 (uno).

Para determinar el orden parcial de NO, consideramos los experimentos 1 y 3. Dado que $[NO]_1/[NO]_3 = 2$ y $v_1/v_3 = 4$, el orden parcial respecto de NO es igual a 2 (dos).

Como consecuencia de los resultados anteriores, el orden total (o global) de la reacción es 3 (tres).

(b) Para determinar la constante de velocidad, tenemos que calcularla para cada uno de los tres experimentos y luego promediar los valores obtenidos. Siendo $k_i = v_i / ([H_2]_i [NO]_i^2)$, tendremos:

$$k_1 = k_2 = k_3 = k = 3,46 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

(c) $v = k [H_2] [NO]^2$. Reemplazando los valores determinados hasta aquí,

$$v = 3,46 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot 0,750 \text{ M} \cdot (0,550 \text{ M})^2 = 7,85 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

$$(d) v = \frac{1}{2} v_{H_2O} \therefore v_{H_2O} = 2 v = 2 \cdot 7,85 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1} = 1,57 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

ESTUDIO DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD

→ **Ecuación de velocidad:** ¿Qué información provee?

Permite describir la dependencia de la velocidad de una reacción con las concentraciones de reactivos y productos a temperatura constante.

→ **Orden parcial** (respecto de un reactivo), es cada una de las potencias a la que se eleva la concentración de un reactivo en la ecuación experimental.

→ **Orden total** (o global), es la suma de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la expresión de la ecuación de velocidad de dicha reacción.

→ **La ecuación de velocidad** de una reacción siempre se determina experimentalmente.

4. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA

Experimentalmente se verifica que la velocidad de las reacciones químicas aumenta al aumentar la temperatura. La expresión que hemos visto para la velocidad de reacción incluye las concentraciones de los reactivos y la constante o coeficiente de velocidad k . Dado que las concentraciones molares no varían apreciablemente con la temperatura, se ha atribuido esa dependencia a la constante de velocidad.

Efectivamente, la constante de velocidad depende de la temperatura. Al aumentarla, aumenta el valor de k y en consecuencia la velocidad. Para muchas reacciones químicas se verifica que esa dependencia está descrita por la ecuación:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A : factor preexponencial

E_a : energía de activación

R : constante de los gases

T : temperatura absoluta

e : base de la escala de logaritmos naturales.

La ecuación anterior fue establecida empíricamente por Svante Arrhenius en 1889. En ella consideró a los parámetros A y E_a independientes de la temperatura (lo cual probó ser una suposición errónea), ajustando sus valores en base a datos cinéticos experimentales. La ecuación empírica de Arrhenius resultó ser consistente con la expresión teórica de k que surge de la **Teoría de las colisiones** y que describimos brevemente a continuación.

Los químicos propusieron un modelo teórico para las reacciones que establece que las moléculas deben chocar entre sí para reaccionar. Pero dado que no todos los choques resultan en una reacción, distinguiremos a aquellos que sí lo hacen como choques *eficaces*. En una colisión *eficaz*, se redistribuirá la energía de manera que se rompan algunos enlaces químicos en los reactivos y se formen nuevos enlaces, dando lugar a los productos.

La teoría de las colisiones postula que hay tres factores que afectan a la velocidad de una reacción química: (a) la frecuencia de las colisiones; (b) la energía de las colisiones y (c) la orientación relativa de las especies que colisionan.

(a) *Frecuencia de las colisiones*: si aumentamos la frecuencia con que chocan las moléculas, aumentaremos la velocidad de la reacción. Una forma de hacerlo es aumentando la concentración de las moléculas de los reactivos (cuyos aspectos prácticos describimos en la sección anterior) y otra es aumentando la temperatura; cuando aumenta la temperatura, las moléculas se desplazan a mayor velocidad y chocan más a menudo.

(b) *Energía de las colisiones*: ya mencionamos que cuando las moléculas chocan, pueden no reaccionar. Para que ocurra la reacción, las moléculas deben chocar con energía suficiente para formar nuevos enlaces químicos. Si aumentamos la temperatura las moléculas se moverán a mayor velocidad, es decir, con energía cinética más alta y los choques entre ellas serán más energéticos. Denominaremos **energía de activación** a la energía mínima (superior a la energía cinética promedio) que deben tener las moléculas que chocan para que ocurra la reacción química. La velocidad de la reacción aumentará conforme lo haga la energía de colisión entre las moléculas de los reactivos.

(c) *Geometría de las colisiones*: aún cuando las moléculas tengan la energía suficiente para dar lugar a los productos, esto no garantiza que ocurra la reacción. Para que en efecto la reacción proceda, las moléculas reactivas deben orientarse en posiciones favorables. Es decir que las moléculas que chocan deben hacerlo de una manera particular para que la colisión sea eficaz. De otro modo, las moléculas simplemente rebotarán como consecuencia del choque.

Por ejemplo, si consideramos a la reacción entre el monóxido de nitrógeno y el ozono, $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ y suponemos que chocan una molécula de cada reactivo con una energía igual o mayor a la de activación, es necesario que el nitrógeno de la molécula de NO “apunte” a un oxígeno del extremo de la molécula de ozono, para alcanzar un estado con los enlaces reordenándose y que simbolizaremos O-N---O---O-O (transformándose luego en O-N-O + O-O). Si es el oxígeno de la molécula de NO el que se acerca a una molécula de ozono (N-O-O-O) el choque no será eficaz y las moléculas rebotarán, conservando su identidad química.

En el ejemplo anterior, el “estado” intermedio que simbolizamos O-N---O---O-O, donde se está rompiendo un enlace O-O en el ozono mientras se está formando un enlace N-O adicional para dar lugar a NO_2 , se suele denominar *estado de transición* y es la estructura más energética de la reacción. La teoría cinética propuesta por H. Eyring y otros en la década de 1930, denominada *Teoría del complejo activado*, pone su énfasis en esta especie hipotética que aparece como consecuencia de la colisión y se postula como intermedia entre los estados de los reactivos y de los productos (el así llamado *complejo activado*). No nos extenderemos en ella si bien juega un papel muy importante entre las herramientas teóricas que disponen los químicos (provee, por ejemplo, una expresión para el factor A de Arrhenius que muestra su dependencia con T , entre otros aportes).

A partir de la teoría cinético molecular se determina que la fracción de moléculas que chocan con energía suficiente (igual o mayor que la energía de activación E_a) es $e^{-E_a/RT}$. Si llamamos Z a la frecuencia de colisión y j a la probabilidad de que una colisión tenga la geometría adecuada, la expresión para la constante de velocidad k que surge de la teoría de las colisiones es:

$$k = Z \times j \times e^{-E_a/RT}$$

que, como ya habíamos anticipado, es consistente con la ecuación empírica originalmente propuesta por Arrhenius (con $A = Z \times f$). Esta descripción teórica provee una interpretación sencilla para los parámetros empíricos de Arrhenius A y E_a : el primero se relaciona con la frecuencia de colisiones geoméricamente adecuadas y el segundo con la energía mínima necesaria para que la reacción química ocurra.

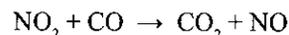
5. MECANISMOS DE REACCIÓN

Como hemos comentado, las reacciones químicas transcurren a través de pasos o reacciones elementales. El conjunto de estos pasos elementales constituye el *mecanismo* de la reacción.

Otra utilidad importante del conocimiento de la ecuación de velocidad de una reacción —además de que nos permite calcular velocidades a partir de ciertas concentraciones iniciales de los reactivos y evaluar las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo— radica en que la determinación experimental del orden respecto de cada reactivo ayuda a descartar los mecanismos ensayados en el papel que no son consistentes con los resultados experimentales.

El mecanismo de reacción planteado debe explicar tanto la estequiometría de la reacción global como su ecuación de velocidad. A partir de allí los químicos cinéticos deben determinar la existencia de cada especie propuesta en el mecanismo y la velocidad de cada uno de los pasos elementales que lo constituyen.

Por ejemplo, la ecuación de velocidad de la reacción en fase gaseosa



es $v = k [\text{NO}_2]^2$

Al ser de orden 2 en dióxido de nitrógeno y orden 0 en monóxido de carbono, tenemos un ejemplo más para mostrar que los órdenes parciales no suelen coincidir con los coeficientes estequiométricos de los reactivos.

La ecuación de velocidad sugiere, además, que si una reacción química es tan rápida como el más lento de sus pasos mecanísticos, en este caso las colisiones con moléculas de CO no son determinantes de la velocidad (aunque obviamente “algo” debe colisionar con ellas para que se obtengan los productos de la reacción global, si bien esto parece ocurrir muy rápidamente). Es decir, el mecanismo involucra algún paso (lento) donde el NO_2 no colisiona directamente con el CO.

Efectivamente, los estudios cinéticos determinaron que la reacción transcurre mediante un mecanismo de dos pasos, cada uno de los cuales consiste en reacciones que requieren la colisión de dos partículas (las colisiones eficaces de más de dos partículas son poco probables):

El trióxido de nitrógeno, NO_3 , se produce en el paso 1) y se consume en el paso 2), así que no aparece en la ecuación química de la reacción global; se trata de una especie intermedia.



Para que se produzca la reacción 1) dos moléculas de NO_2 deben chocar eficazmente entre sí y en la 2), ocurre algo similar entre moléculas de trióxido de nitrógeno y de monóxido de carbono.

Los órdenes parciales y los coeficientes estequiométricos coinciden sólo si la reacción es elemental. Entonces, como cada paso de un mecanismo es una reacción elemental, resulta sencillo escribir las ecuaciones de velocidad para los pasos 1) y 2):

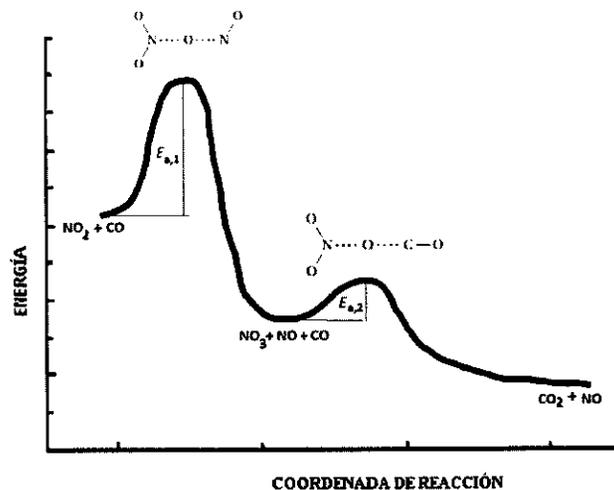
$$\text{Paso 1) } v_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

$$\text{Paso 2) } v_2 = k_2 [\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Por lo que hemos conjeturado y fuera confirmado por los estudios cinéticos de esta reacción, en efecto el paso 1) es más lento que el paso 2), por lo cual la velocidad de la reacción global quedará determinada por la del paso 1), que en este caso y como consecuencia, coincide con la ecuación de velocidad global.

Además, la suma “miembro a miembro” de los pasos 1) y 2) dan como resultado la reacción global, cumpliendo así las dos condiciones indispensables de cualquier planteo mecanístico. Asimismo, podemos afirmar que la energía de activación del paso 1) -más lento- será mayor que la correspondiente al paso 2), más rápido.

Podemos representar esta situación en un gráfico de energía en función de las etapas por las que pasa la reacción (exotérmica) hasta la obtención de los productos (“coordenada de reacción”).



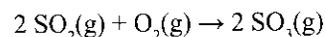
6. LOS CATALIZADORES

Hasta el momento hemos estudiado que la velocidad de una reacción se puede modificar cambiando las concentraciones de reactivos o variando la temperatura. Sin embargo, se ha verificado experimentalmente que existen ciertas sustancias que, agregadas a un sistema reactivo, pueden modificar su velocidad aunque no se consuman en la reacción y por lo tanto, no pueden ser consideradas como reactivos propiamente dichos.

Un **catalizador** es una sustancia que interviene en una reacción química **modificando el mecanismo** por el cual ocurre, pudiendo acelerarla o retardarla.

El catalizador, que se mezcla junto con los reactivos, se recupera inalterado luego de la reacción química donde interviene y puede ser parte de la ecuación de velocidad de la reacción. Se diferencia en estos dos aspectos de las especies intermediarias, que se crean y destruyen durante los pasos del mecanismo y no intervienen en la ecuación de velocidad.

Por ejemplo, la ley de velocidad de la reacción representada por

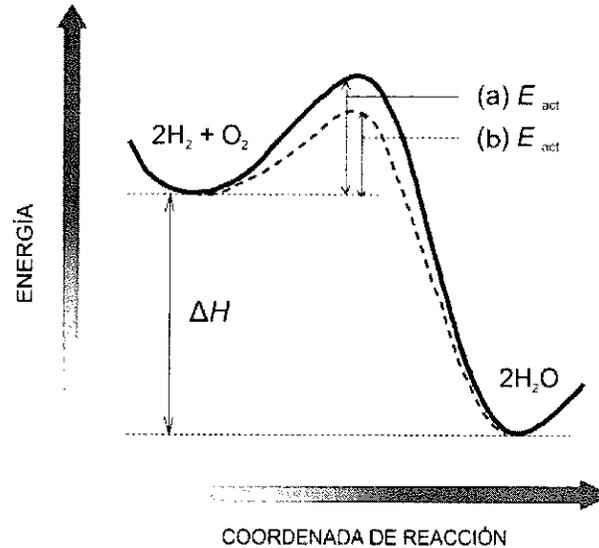


catalizada por $\text{NO}(\text{g})$, es $v = k [\text{O}_2] [\text{NO}]^2$.

Si es un acelerante, la E_a del mecanismo de la reacción catalizada será más baja que la correspondiente a la de la reacción no catalizada. De lo contrario, el catalizador utilizado será un retardante de la reacción.

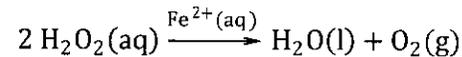
En el gráfico siguiente mostramos, para la reacción de síntesis del agua (una reacción exotérmica), el perfil de energías para la reacción no catalizada - curva (a)- y para la reacción catalizada utilizando cinc en polvo (acelerante), curva (b).

Notemos que si bien el catalizador modifica el valor de energía mínima para que la reacción se produzca (energía de activación), no cambia ni las energías propias de los reactivos ni las de los productos. Una consecuencia de esto es que si la reacción en estudio es *reversible*, la catálisis no modificará su estado de *equilibrio*. Desarrollaremos los conceptos de reversibilidad de reacciones y de equilibrio químico a partir del capítulo siguiente.



Los catalizadores se suelen clasificar según estén o no en la misma fase en que se lleva a cabo la reacción.

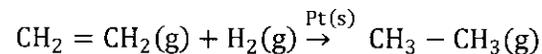
Se dice que un catalizador es **homogéneo** cuando se encuentra en la misma fase que los reactivos. Por ejemplo, en la descomposición del agua oxigenada en presencia de Fe(II):



Para mostrar que la especie Fe(II) es un catalizador y no un reactivo, lo simbolizamos en la ecuación química escribiéndolo sobre la flecha.

Un catalizador **heterogéneo** es aquel que se encuentra en una fase diferente a los reactivos, como ocurre cuando se utilizan catalizadores sólidos en contacto con reactivos gaseosos. Ya mostramos un ejemplo de esta clase para la reacción de síntesis del agua catalizada por cinc. La reacción que vimos como ejemplo de orden cero (descomposición de la fosfina) es catalizada por la presencia de tungsteno (W).

Otra reacción muy importante a nivel industrial que utiliza catalizadores heterogéneos es la de hidrogenación de hidrocarburos (mediante la cual se adiciona hidrógeno a un hidrocarburo insaturado para obtener un hidrocarburo saturado), acelerada por la presencia de un metal:



El platino, el níquel, el cinc y otros metales son empleados comúnmente como catalizadores en reacciones que involucran al hidrógeno gaseoso. La velocidad de reacción aumenta porque las moléculas de H_2 se atraen con la superficie metálica (estos catalizadores suelen utilizarse finamente divididos o con estructura "esponjosa", al efecto de aumentar su área de contacto con los reactivos), la cual a su vez permite una geometría de colisión más estable y favorable.

Por último, otro aspecto importante que debemos mencionar se refiere a la catálisis enzimática. Las enzimas son sustancias catalizadoras en los sistemas biológicos, imprescindibles para regular las reacciones químicas en los organismos vivos. Casi todas las enzimas conocidas son proteínas.

La función principal de estas moléculas consiste en aumentar la velocidad de las reacciones para que sean adecuadas para el mantenimiento de la vida. No es infrecuente que dicha velocidad aumente en un factor 10^6 ; la mayoría de las reacciones en los sistemas biológicos tienen una velocidad casi nula en ausencia de estos catalizadores.

La característica fundamental de las enzimas como especies catalíticas es su especificidad: en nuestro cuerpo hay muchos tipos diferentes de enzimas y cada una de ellas es específica para una reacción química de interés; una enzima cataliza casi siempre una única reacción química, o a lo sumo a un pequeño grupo de reacciones muy relacionadas. Se las suele clasificar de acuerdo al tipo de reacción que catalizan.

Por ejemplo, la reacción representada por $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$, fundamental para el proceso de respiración es catalizada en nuestro organismo por una enzima llamada anhidrasa carbónica; esta reacción catalizada es diez millones de veces más rápida que en ausencia de catalizador.

EJERCICIOS

1_ Escribir las expresiones de la velocidad de las reacciones siguientes:

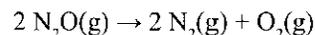
- a) $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- b) $4 \text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$
- c) $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$,
- d) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos.

2_ Para la reacción $\text{X} + 2 \text{Z} \rightarrow 3 \text{R} + \text{T}$, se sabe que en un instante dado $v_z = -2,30 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$.

- (a) ¿Cuál es la velocidad de reacción en ese momento?
- (b) ¿Cuál es la velocidad de desaparición de X?
- (c) ¿Cuál es la velocidad de formación de R?

3_ El monóxido de dinitrógeno se descompone según representa la ecuación química siguiente:



Bajo ciertas condiciones a 900 K la velocidad de reacción es $6,16 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$. Calcular los valores de velocidad de cambio de concentración de las especies involucradas en la reacción química.

4_ La reacción $2 \text{X} + 3 \text{Z} \rightarrow \text{M}$ es de primer orden respecto de X y de Z. Cuando las concentraciones iniciales son $[\text{X}]_0 = 0,155 \text{ mol/L}$ y $[\text{Z}]_0 = 0,0470 \text{ mol/L}$ la velocidad es $8,33 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ a 25°C. Calcular el valor de la constante de velocidad k a esa temperatura.

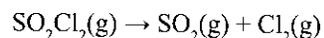
5_ Se estudió cinéticamente la reacción entre las sustancias gaseosas A y B a 30,0 °C: $3\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{A}_3\text{B}(\text{g})$. Cuando se duplicó la concentración de B manteniendo la concentración de A constante se duplicó la velocidad y además el orden global de reacción resultó ser igual a 3. Se determinó que cuando $[\text{A}] = [\text{B}] = 0,250 \text{ M}$, la velocidad fue igual a $1,00 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a dicha temperatura?

6_ La descomposición del N_2O_5 puede representarse con la ecuación: $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Para un valor inicial $[\text{N}_2\text{O}_5] = 3,15 \text{ M}$, la velocidad de reacción es $5,45 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$, y cuando $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,780 \text{ M}$, la velocidad de reacción es $1,35 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$. Determinar el orden de reacción.

7_ La reacción $\text{X} + \text{Z} \rightarrow \text{R} + \text{T}$ es de segundo orden en X y de orden cero en Z. El valor de k es $0,0153 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a 25 °C. ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando $[\text{X}] = 0,125 \text{ M}$ y $[\text{Z}] = 1,50 \text{ M}$?

8_ Para la reacción a 250 °C representada por $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ se determinó que el orden global es 2 (que a su vez coincide con el orden parcial del NO_2) y que la constante de velocidad tiene un valor de $0,301 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Si en un experimento realizado a 250 °C se parte de $[\text{NO}_2] = 2,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{CO}] = 1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$, calcular la velocidad de reacción.

9_ El cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2) se descompone de acuerdo con la reacción representada por:



Determinar: (a) el orden parcial con respecto a $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ y (b) la constante de velocidad a 25 °C, a partir de los datos de velocidades iniciales (v_0) siguientes, obtenidos a 25 °C:

$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0, \text{ mol/L}$	0,10	0,37	0,76	1,22
$v_0, \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,24 \times 10^{-6}$	$8,29 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-5}$	$2,75 \times 10^{-5}$

10_ La velocidad inicial (v_0) de la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ se determinó a cierta temperatura en condiciones iniciales distintas, obteniéndose los resultados que se dan en la tabla siguiente:

Experimento	$[\text{A}]_0, \text{ M}$	$[\text{B}]_0, \text{ M}$	$v_0, \text{ M s}^{-1}$
1	0,185	0,133	0,0335
2	0,185	0,266	0,135
3	0,370	0,133	0,0675
4	0,370	0,266	0,270

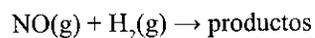
- ¿Cuál es el orden parcial respecto de A y respecto de B?
- ¿Cuál es el orden total o global de reacción?
- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k ?
- ¿Cuál es el valor de la velocidad de reacción a la temperatura de los experimentos y expresada en M min^{-1} si $[\text{A}]_0 = 0,0168 \text{ mol/L}$ y $[\text{B}]_0 = 0,663 \text{ mol/L}$?

11_ La velocidad inicial de la reacción representada por $2 \text{ NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2\text{F}(\text{g})$ se determinó a 667 °C en condiciones iniciales distintas, obteniéndose los resultados que se dan en la tabla siguiente:

Experimento	$[\text{NO}_2]_0, \text{ M}$	$[\text{F}_2]_0, \text{ M}$	$v_0, \text{ M s}^{-1}$
1	1,15	1,15	$6,12 \times 10^{-4}$
2	1,72	1,15	$1,36 \times 10^{-3}$
3	1,15	2,30	$1,22 \times 10^{-3}$

- ¿Cuál es el orden parcial respecto de NO_2 y respecto de F_2 ?
- ¿Cuál es el orden total o global de reacción?
- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k ?
- ¿Cuál es el valor de la velocidad de reacción (expresada en M h^{-1}) a la temperatura de los experimentos si $[\text{NO}_2]_0 = 0,110 \text{ mol/L}$ y $[\text{F}_2]_0 = 0,585 \text{ mol/L}$?

12_ Determinar la ecuación de velocidad a cierta temperatura para la reacción descrita por:



a partir de los datos de velocidades iniciales tabulados a continuación:

Experimento	$p_0(\text{H}_2)$, Torr	$p_0(\text{NO})$, Torr	v_0 , Torr s ⁻¹
1	400	159	34
2	400	300	125
3	289	400	160
4	205	400	110
5	147	400	79

13_ En la reacción del monóxido de nitrógeno con cloro, $2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{NOCl(g)}$, cuando se duplican las concentraciones de ambos reactivos, la velocidad aumenta 8 veces. Cuando se duplica solamente la concentración de cloro, la velocidad se duplica. ¿Cuáles son los órdenes parciales respecto del NO y del Cl₂?

14_ La velocidad inicial de la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ se determinó a cierta temperatura en condiciones iniciales distintas, obteniéndose los resultados que se dan en la tabla siguiente:

Experimento	$[\text{A}]_0$, M	$[\text{B}]_0$, M	v_0 , M s ⁻¹
1	0,100	0,200	0,0500
2	0,100	0,300	0,0750
3	0,200	0,400	0,400

¿Cuál es la expresión de la ecuación de velocidad?

15_ En la descomposición térmica del etanal: $\text{CH}_3\text{CHO(g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)} + \text{CO(g)}$, el orden total de la reacción es igual a 3/2. Si se duplica la concentración inicial de etanal entre dos experimentos distintos, calcular el factor en que aumenta la velocidad luego de tal cambio.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

1_

a)

$$\begin{aligned}v &= -\frac{1 \Delta[\text{NO}_2]}{2 \Delta t} = \frac{1 \Delta[\text{NO}]}{2 \Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \\ &= -\frac{v_{\text{NO}_2}}{2} = \frac{v_{\text{NO}}}{2} = v_{\text{O}_2}\end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned}v &= -\frac{1 \Delta[\text{PH}_3]}{4 \Delta t} = \frac{\Delta[\text{P}_4]}{\Delta t} = \frac{1 \Delta[\text{H}_2\text{O}]}{6 \Delta t} = \\ &= -\frac{v_{\text{PH}_3}}{4} = v_{\text{P}_4} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{6}\end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned}v &= -\frac{1 \Delta[\text{NH}_3]}{4 \Delta t} = -\frac{1 \Delta[\text{O}_2]}{5 \Delta t} = \frac{1 \Delta[\text{NO}]}{4 \Delta t} = \frac{1 \Delta[\text{H}_2\text{O}]}{6 \Delta t} = \\ &= -\frac{v_{\text{NH}_3}}{4} = -\frac{v_{\text{O}_2}}{5} = \frac{v_{\text{NO}}}{4} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{6}\end{aligned}$$

d)

$$\begin{aligned}v &= -\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = -\frac{2 \Delta[\text{O}_2]}{7 \Delta t} = \frac{1 \Delta[\text{CO}_2]}{2 \Delta t} = \frac{1 \Delta[\text{H}_2\text{O}]}{3 \Delta t} = \\ &= -v_{\text{C}_2\text{H}_6} = -\frac{2 v_{\text{O}_2}}{7} = \frac{v_{\text{CO}_2}}{2} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{3}\end{aligned}$$

2_ (a) $1,15 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$; (b) $-1,15 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$; (c) $6,90 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$.

3_ $-1,23 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$; $= 1,23 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$; $= 6,16 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$.

4_ $1,14 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

5_ $0,640 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

6_ Orden 1 (uno).

7_ $2,39 \times 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$.

8_ $1,88 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$.

9_ (a) orden 1 (uno); (b) $2,25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

10_ a) A: 1 (uno), B: 2 (dos); b) 3 (tres); c) $10,3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$; d) $4,56 \text{ M min}^{-1}$.

11_ a) NO_2 : 2 (dos), F_2 : 1 (uno); b) 3 (tres); c) $k = 4,01 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$; d) $0,0102 \text{ M h}^{-1}$.

12_ $v = 3,40 \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2[\text{H}_2]$.

13_ La reacción es de orden 2 respecto de NO y de orden 1 respecto de Cl_2 .

14_ $v = 25,0 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{A}]^2[\text{B}]$.

15_ La velocidad aumentará 2,83 veces cuando se duplica la concentración de etanal.

12 | EQUILIBRIO QUÍMICO

1. INTRODUCCIÓN

Concepto de equilibrio dinámico
Equilibrio Químico

2. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Cálculos en el equilibrio químico
La posición de equilibrio y el valor de K_c
Evolución de un sistema hacia el equilibrio

3. MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO

Variación de la presión total o del volumen
Cambio en las cantidades de reactivos y/o productos
Variación de la temperatura del sistema

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos el concepto de equilibrio químico dinámico, la constante de equilibrio y las modificaciones de los factores que determinan el equilibrio.

Concepto de equilibrio dinámico

Si se introduce un objeto caliente en un vaso con agua fría, al cabo de cierto tiempo tanto el agua como el objeto tendrán la misma temperatura. Cuando esto ocurre el sistema formado por el agua y el objeto alcanza un estado de equilibrio térmico. A partir de ese momento, la temperatura del sistema no cambia con el transcurso del tiempo.

Decimos que un sistema cuyas propiedades macroscópicas no cambian a lo largo del tiempo se encuentra en estado de equilibrio. El equilibrio térmico es un ejemplo de equilibrio físico. En las soluciones saturadas se establece otro tipo de equilibrio físico: el equilibrio de solubilidad. Existen también otros equilibrios físicos que se producen entre fases de una sustancia pura, en recipientes cerrados y determinadas condiciones de presión y temperatura:

- Equilibrio líquido-vapor: por ejemplo, agua líquida en equilibrio con su vapor.
- Equilibrio sólido-líquido: por ejemplo, hielo en equilibrio con agua líquida.
- Equilibrio sólido-vapor: por ejemplo, naftaleno sólido en equilibrio con su vapor.

Para introducir el concepto de equilibrio dinámico, analizaremos un ejemplo del equilibrio de fases líquido-vapor. Supongamos que tenemos un recipiente cerrado que contiene agua en contacto con aire a una temperatura determinada. Durante el proceso de evaporación podemos medir que la presión que ejerce la fase gaseosa aumenta, hasta que a partir de un instante no cambia más con el tiempo. El sistema alcanzó un estado de equilibrio, en el cual permanecerá indefinidamente a menos que se cambie la temperatura. A nivel macroscópico, todo ocurre como si el proceso de evaporación hubiera concluido.

En la Figura 11.1 vemos cómo puede interpretarse este proceso a nivel molecular. Algunas moléculas del líquido que se hallan en la superficie, debido a su movimiento, tienen suficiente energía cinética para vencer las fuerzas de atracción de las otras moléculas y “escapar” hacia la fase gaseosa. De este modo aumenta el número de moléculas en la fase gaseosa, se eleva la presión total y crece la probabilidad de que algunas de ellas choquen con otras moléculas de los componentes del aire o del mismo vapor. Luego del choque, las moléculas de vapor pierden energía cinética y vuelven a la fase líquida, produciéndose la condensación. Este proceso continúa, hasta un instante a partir del cual el número de moléculas que escapa de la fase líquida por unidad de tiempo, es igual al que regresa, como se muestra en el tercer recipiente de la Figura 11.1:

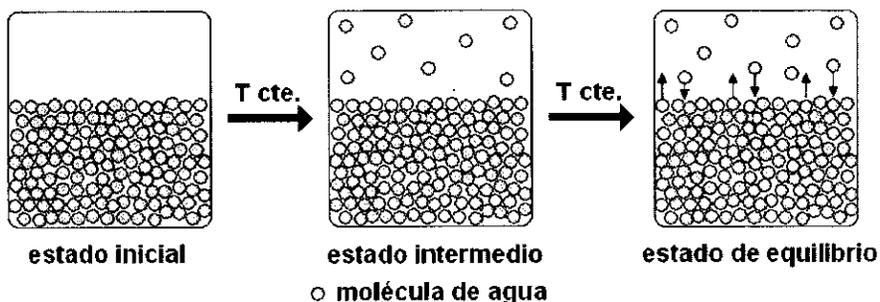


Figura 11.1: Equilibrio líquido-vapor

El sistema alcanzó un estado en el que se producen simultáneamente dos procesos opuestos (evaporación y condensación). Decimos que a partir de ese instante el sistema se encuentra en un estado de **equilibrio dinámico** que representamos así:



La doble flecha indica que el sistema está en estado de equilibrio dinámico y que ambos procesos (directo e inverso) ocurren simultáneamente y con igual rapidez. En el equilibrio, el número de moléculas de la fase gaseosa permanece constante y la presión que ejercen también.

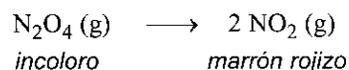
Equilibrio Químico

En el capítulo 10 hemos supuesto que las reacciones químicas eran completas, es decir, que ocurrían hasta que por lo menos uno de los reactivos se consumía totalmente. Reacciones como las de combustión o de neutralización, son prácticamente completas y suelen indicarse separando los reactivos de los productos con una flecha única. Por ejemplo, la neutralización del HCl con NaOH se representa por:



En estas reacciones, los productos formados casi no reaccionan entre sí, por lo cual una vez agotado el reactivo limitante el proceso concluye. Sin embargo, esto no es así para la mayoría de las reacciones químicas. Con frecuencia los reactivos sólo se convierten parcialmente en productos. En otras palabras, la reacción ocurre hasta alcanzar un punto de equilibrio antes que el reactivo limitante se consuma totalmente.

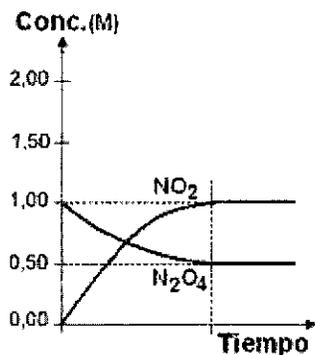
Consideremos, por ejemplo, la reacción de descomposición de tetróxido de dinitrógeno gaseoso (N_2O_4), incoloro, en dióxido de nitrógeno gaseoso (NO_2), de intenso color marrón rojizo. La ecuación que representa el proceso es:



Equilibrio dinámico

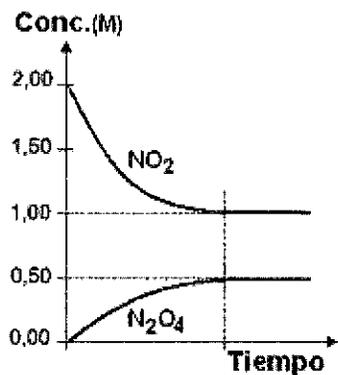
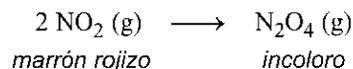
Una vez que el sistema agua-vapor alcanzó el equilibrio, retiramos una pequeña cantidad de H_2O de la fase líquida y la sustituimos por la misma cantidad de $^3\text{H}_2\text{O}$ cuyas moléculas contienen tritio (^3H), que es un isótopo radiactivo del hidrógeno. Al cabo de cierto tiempo la fase gaseosa presenta radiactividad, lo cual indica que en el equilibrio hay intercambio entre las moléculas de líquido y de vapor, sin que se perciban cambios a nivel macroscópico. Esto prueba que el equilibrio establecido es dinámico.

Coloquemos 1,00 mol de N_2O_4 (g) en un recipiente rígido de $1,00 \text{ dm}^3$ a 134°C , con el objeto de producir su descomposición en NO_2 (g). La concentración molar inicial de N_2O_4 es 1,00 M, que representamos: $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1,00 \text{ M}$. Luego de transcurrido cierto tiempo, se observa que el sistema inicialmente incoloro va tomando un color rojizo, lo que indica la presencia de NO_2 , y puede verificarse que en el sistema hay cantidades apreciables de las dos sustancias.



Si representamos los valores obtenidos de las concentraciones del reactivo y del producto en función del tiempo en un par de coordenadas cartesianas, obtenemos un gráfico como se muestra en la figura de la izquierda. A medida que la reacción progresa la concentración del reactivo (N_2O_4) disminuye y la del producto (NO_2) aumenta, hasta que llega un momento en que la concentración de N_2O_4 es 0,500 M y la de NO_2 es 1,00 M. A partir de ese instante las concentraciones de ambas sustancias no cambian con el tiempo. Todo ocurre como si, al menos a nivel macroscópico, la reacción se hubiera detenido. Decimos que en ese instante el sistema ha alcanzado un estado de **equilibrio químico**. El sistema permanece indefinidamente en ese estado sin cambiar su composición, a menos que se modifiquen las condiciones de presión y temperatura.

Análogamente, si efectuamos una experiencia en las mismas condiciones, pero partiendo de dos moles de NO_2 , con el transcurso del tiempo se va formando N_2O_4 , según:



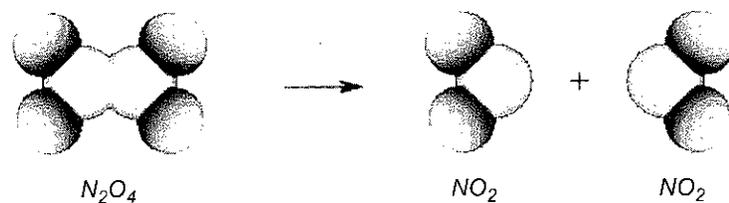
Si representamos gráficamente las concentraciones de ambas sustancias en función del tiempo, obtenemos un gráfico como el de la izquierda, en el que la concentración del reactivo (NO_2) disminuye hasta 1,00 M y la del producto (N_2O_4) aumenta hasta 0,500 M. A partir de ese momento el sistema alcanza un estado de equilibrio químico, en el cual las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes.

En ambos gráficos vemos que el estado final es el mismo, es decir, las concentraciones finales tanto de NO_2 como de N_2O_4 son las mismas en ambas experiencias. Esto significa que en las mismas condiciones, la composición final del sistema en equilibrio es la misma, independientemente del sentido en el que se produjo la reacción.

Aquí cabe preguntarse si la reacción ha concluido es decir, si a nivel molecular ya no se producen cambios, o bien si las moléculas de reactivos y productos siguen intercambiándose constantemente. Para responder estas preguntas, interpretaremos la reacción desde el punto de vista submicroscópico. En una muestra de N_2O_4 (g) las moléculas chocan continuamente entre sí fragmentándose y generando moléculas de NO_2 (g), de acuerdo con la siguiente ecuación:



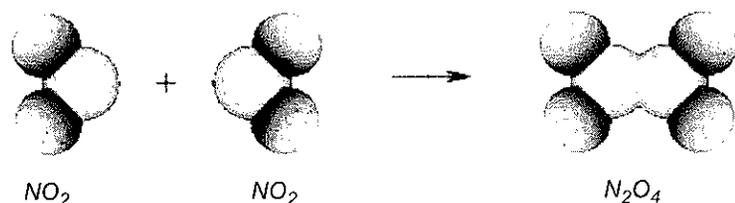
Esta reacción se puede representar a nivel molecular mediante el siguiente modelo:



Una vez que aparecen moléculas de NO_2 (g), comienza a ocurrir la reacción opuesta. Es decir, como consecuencia de los choques, dos moléculas de NO_2 se unen generando una molécula de N_2O_4 (g):



Esta situación también la podemos representar a nivel molecular según:



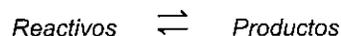
La fragmentación de las moléculas de N_2O_4 produce NO_2 y al mismo tiempo las colisiones entre éstas generan nuevamente N_2O_4 . En la reacción directa la concentración de N_2O_4 decrece y la de NO_2 va aumentando progresivamente. Pero a medida que la concentración de esta última aumenta, la reacción inversa ocurre con mayor frecuencia. Llega un punto en que las concentraciones de ambas especies son tales que **las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales**. Un sistema que alcanza estas condiciones se dice que está en estado de **equilibrio químico dinámico**, caracterizado porque las moléculas individuales siguen reaccionando continuamente aunque a nivel macroscópico no se registra un cambio neto en el sistema.

Cuando tanto la reacción directa como la inversa se producen en magnitud apreciable, y el sistema alcanza un estado de equilibrio químico, decimos que la reacción es reversible. Estas reacciones se representan separando los reactivos de los productos mediante una doble flecha, que indica que ambas reacciones (directa e inversa) ocurren simultáneamente y con la misma velocidad:



Por convención, en la ecuación que representa cualquier reacción reversible, los reactivos figuran en el miembro de la izquierda y los productos en el de la derecha.

En las reacciones reversibles, a medida que los productos se van formando reaccionan entre sí regenerando los reactivos, de modo que la reacción no se produce en forma completa en ningún sentido:

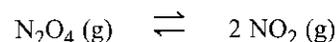


- El equilibrio químico es dinámico, es decir, ambas reacciones (directa e inversa) ocurren simultáneamente y con la misma rapidez.
- Las concentraciones de reactivos y de productos en el equilibrio no cambian con el tiempo.
- La composición final del sistema es la misma independientemente de si el equilibrio se alcanza por la reacción directa o inversa (realizadas en las mismas condiciones).

ESTADO DE EQUILIBRIO

2. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La condición de equilibrio de la reacción de descomposición y de formación del sistema $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$, es descrita por la ecuación:



Una vez que la reacción alcanza el equilibrio, cabe preguntarse: ¿Podrán tomar las concentraciones de ambas sustancias valores cualesquiera o existe entre ellas alguna relación que las vincule? En otras palabras ¿la composición del sistema en equilibrio es única?

Para contestar esta pregunta consideremos cuatro experiencias realizadas a la misma temperatura de 134°C , partiendo de diferentes concentraciones molares iniciales de N_2O_4 , hasta que se alcanza el equilibrio, en el cual las concentraciones de cada sustancia se muestran en la tabla siguiente:

Las concentraciones registradas en el cuadro son molares en el equilibrio y se indican con corchetes.

Experiencia	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{NO}_2]/[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$
1	0,5000	1,0000	2,0000	2,0000
2	0,1910	0,6180	3,2356	1,9996
3	0,0468	0,3064	6,5470	2,0060
4	0,0146	0,1708	11,6986	1,9981

Como podemos observar, una vez alcanzado el equilibrio el cociente $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ es constante (dentro del error experimental).

Esta relación de concentraciones cuyo valor es constante a una temperatura determinada e independiente de la manera en que se alcanzó el equilibrio se denomina **constante de equilibrio** y se simboliza **Kc**.

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \text{constante} = K_c = 2,00$$

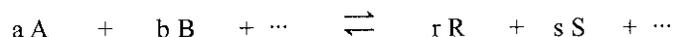
Del mismo modo para la reacción representada por:



se verifica que la relación entre las concentraciones de reactivos y productos que permanece constante cuando la reacción alcanza el estado de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Examinando numerosas reacciones, la experiencia muestra que los resultados pueden generalizarse, y que para cualquier reacción representada por una ecuación de la forma:



se tiene una expresión para la constante de equilibrio dada por:

$$K_c = \frac{[\text{R}]^r \cdot [\text{S}]^s \dots}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \dots}$$

Esta es la expresión matemática de la ley del equilibrio químico, es completamente general y puede ser aplicada a cualquier reacción química que alcanza el equilibrio. Las concentraciones de las sustancias que aparecen en esta expresión son finales, es decir son las concentraciones después que el sistema alcanza el equilibrio y se expresan en mol/dm³. De este modo, el valor de Kc es único y por convención no es necesario expresar sus unidades.

Cuando todas las sustancias que intervienen en la reacción son gases, es más conveniente medir sus presiones parciales en lugar de sus concentraciones. En estos casos, la expresión de la constante de equilibrio puede escribirse en función de las presiones parciales de cada sustancia y la constante se simboliza **Kp**. Por ejemplo, para la ecuación:



$$K_p = \frac{(pR)^r (pS)^s \dots}{(pA)^a (pB)^b \dots}$$

Como la expresión de la constante de equilibrio depende de los coeficientes estequiométricos de la ecuación, por convención, se la escribe con la menor relación de coeficientes enteros.

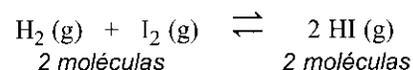
CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Como por convención siempre usamos las mismas unidades tanto para la concentración (mol/dm^3) como para la presión (atm), las unidades de las constantes de equilibrio (K_c y K_p) pueden suprimirse.

- La expresión de la constante corresponde a la ecuación balanceada.
- En el numerador de la expresión de la constante de equilibrio sólo hay concentraciones (o presiones) de productos mientras que el denominador sólo contiene concentraciones (o presiones) de reactivos.
- El valor de la constante de equilibrio de una reacción determinada sólo depende de la temperatura del sistema y no de las concentraciones o presiones de reactivos y/o productos.
- El valor de la constante de equilibrio, a una temperatura determinada, es único aunque las composiciones del sistema en equilibrio sean distintas.
- Las concentraciones o presiones de reactivos y productos que figuran en las expresiones de K_c y de K_p , son de equilibrio y por convenio se expresan en mol/dm^3 o en atm, respectivamente.
- Los valores de K_c y de K_p se expresan sin unidades.

Relación entre K_c y K_p

Entre las reacciones de equilibrio que se producen en fase gaseosa, podemos distinguir aquellas que ocurren sin cambio en el número de moléculas entre reactivos y productos de las que sí presentan cambios. Entre las primeras tenemos, por ejemplo, la reacción de formación del HI (g), representada por:

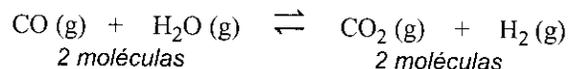
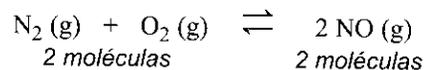


Como podemos observar, en esta ecuación la suma de las moléculas de los reactivos que intervienen es 2, y se producen en total dos moléculas de productos. Si definimos el cambio (Δn) que se produce entre el número de moléculas de productos y de reactivos en una reacción, como:

$$\Delta n = \Sigma n (\text{productos}) - \Sigma n (\text{reactivos})$$

para esta reacción es $\Delta n = 2 - 2 = 0$. Siempre se obtiene este resultado para las reacciones en las que no hay cambio en el número de moléculas.

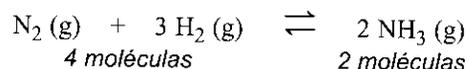
Otros ejemplos de reacciones en que $\Delta n = 0$, son la síntesis del NO y la obtención del H₂, “gas de agua”, representadas por:



Entre las reacciones que ocurren con cambios en el número de moléculas, podemos señalar la reacción de descomposición del N₂O₄ donde $\Delta n = 2 - 1 = 1$, según:



o la síntesis del NH₃, en la cual $\Delta n = 2 - 4 = -2$, de acuerdo con:



Para una reacción determinada llevada a cabo a una temperatura T, las constantes K_c y K_p están relacionadas entre sí por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y Δn según la reacción puede ser positivo, negativo o cero.

En las reacciones que ocurren sin cambio en el número de moléculas, $\Delta n = 0$ y $K_p = K_c$.

Cálculos en el equilibrio químico

El tratamiento cuantitativo de reacciones en equilibrio normalmente involucra la determinación de:

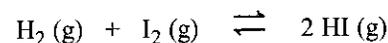
- el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura, conociendo la composición del sistema en equilibrio.
- la composición del sistema en equilibrio a una temperatura determinada, conociendo el valor de la constante a esa temperatura.

Cálculo del valor de constantes de equilibrio

El cálculo del valor de una constante de equilibrio requiere el conocimiento de las concentraciones en el equilibrio de todas las especies que intervienen en la reacción.

Ejemplo 11.1

La reacción entre el H_2 (g) y el I_2 (g) para formar HI (g), puede representarse por la ecuación:



Una mezcla gaseosa de 0,50 mol de H_2 , 0,50 mol de I_2 y 3,50 mol de HI se encuentra en equilibrio a 450°C . Calcular el valor de K_c a dicha temperatura.

Resolución

En primer lugar planteamos la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}$$

Como la concentración molar de una sustancia es el cociente entre la cantidad expresada en moles y el volumen en dm^3 ($M = n/V$), la concentración molar de cada componente en el equilibrio, es:

$$[\text{H}_2] = n\text{H}_2/V \quad [\text{I}_2] = n\text{I}_2/V \quad [\text{HI}] = n\text{HI}/V$$

Si ahora reemplazamos en la expresión de K_c , obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = \frac{(n\text{HI}/V)^2}{n\text{H}_2/V \times n\text{I}_2/V} = \frac{n^2\text{HI}}{n\text{H}_2 \times n\text{I}_2}$$

Como podemos apreciar, la expresión de K_c queda únicamente en función de la cantidad de cada sustancia en el equilibrio. Esto ocurre en todas las reacciones que se producen sin cambio en el número de moléculas y en estos casos no es necesario conocer el volumen del recipiente para calcular el valor de K_c .

Reemplazando por los datos del enunciado obtenemos:

$$K_c = \frac{n^2\text{HI}}{n\text{H}_2 \times n\text{I}_2} = \frac{3,50^2}{0,50 \times 0,50} = 49,0 \quad K_c = 49,0$$

Ejemplo 11.2

En un recipiente de $10,0 \text{ dm}^3$ se introducen 9,20 kg de N_2O_4 (g) a 134°C . Se deja que el sistema alcance el equilibrio representado por:



y se encuentra que se han formado 40,0 moles de NO_2 (g).

- a) Calcular el valor de K_c .
 b) Representar gráficamente la concentración molar de cada especie en función del tiempo.
 c) Calcular el valor de K_p .

Resolución

a) La expresión de K_c para esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{n^2_{\text{NO}_2} / V^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} / V} = \frac{n^2_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{1}{V}$$

Como la masa molar del N_2O_4 es 92,0 g/mol, la cantidad inicial de N_2O_4 es:

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{9200 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}} = 100 \text{ mol, mientras que la de NO}_2 \text{ es cero.}$$

La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de N_2O_4 que se descompone se forman dos de NO_2 . Si suponemos que cuando el sistema alcanza el equilibrio, desaparecen x moles de N_2O_4 , planteamos:

Ecuación	N_2O_4 (g)	\rightleftharpoons	2NO_2 (g)
moles iniciales	100		0
moles en equilibrio	$100 - x$		$2x$

Por lo tanto, luego que el sistema alcanzó el equilibrio quedan $(100 - x)$ mol de N_2O_4 y se formaron $2x$ mol de NO_2 .

Como se formaron 40 moles de NO_2 , resulta:

$$2x = 40, \text{ o sea } x = 20.$$

La cantidad de N_2O_4 que queda en el equilibrio es:

$$100 - 20 = 80 \text{ mol.}$$

Reemplazando en la expresión de K_c se obtiene su valor:

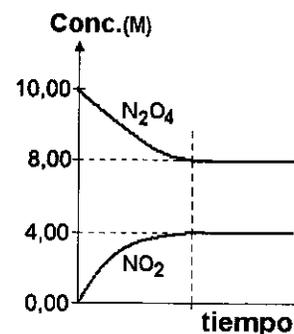
$$K_c = \frac{n^2_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{1}{V} = \frac{40^2}{80} \frac{1}{10} = 2,00 \quad K_c = 2,00$$

b) La concentración molar de cada sustancia va variando desde el instante inicial hasta que el sistema alcanza el equilibrio:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] \text{ inicial} = 100 \text{ mol}/10 \text{ L} = 10,0 \text{ M} ; [\text{N}_2\text{O}_4] \text{ equilibrio} = 80 \text{ mol}/10 \text{ L} = 8,0 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2] \text{ inicial} = 0 \text{ M} \quad [\text{NO}_2] \text{ equilibrio} = 40 \text{ mol}/10 \text{ L} = 4,0 \text{ M}$$

Después que el sistema alcanzó el equilibrio las concentraciones de ambas especies permanecen constantes. En el gráfico adjunto se muestra la evolución de las concentraciones de N_2O_4 y de NO_2 con el tiempo.



c) Para obtener el valor de K_p aplicamos:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ como } T = 134 + 273 = 407 \text{ K y } \Delta n = 2 - 1 = 1, \text{ sustituyendo obtenemos:}$$

$$K_p = 2 \times 0,082 \times 407 = 66,7$$

$$K_p = 66,7$$

Cálculo de concentraciones en el equilibrio

El valor de la constante de equilibrio de una reacción a una temperatura determinada, permite calcular la composición del sistema en el equilibrio a partir de las cantidades iniciales de los reactivos.

Ejemplo 11.3

En un recipiente de 100 L, se hacen reaccionar 1,00 mol de H_2 y 1,00 mol de I_2 a $450^\circ C$. El sistema evoluciona a esa temperatura formando HI, siendo el valor de $K_c = 49,0$.

Calcular:

- la composición molar del sistema en el equilibrio.
- la concentración molar de HI en el equilibrio.
- la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio.

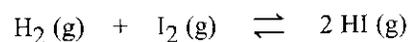
Resolución

a) Tenemos que hallar la cantidad de cada componente de la reacción en el equilibrio.

Sabemos que las cantidades iniciales de H_2 y de I_2 , son:

$$n_{H_2} = 1,00 \text{ mol} \quad ; \quad n_{I_2} = 1,00 \text{ mol}$$

La ecuación que representa el equilibrio es:



La estequiometría de esta reacción dice que por cada mol de H_2 que reacciona con un mol de I_2 , se forman 2 moles de HI. Suponiendo que cuando el sistema alcanzó el equilibrio, reaccionaron x moles de H_2 y x de I_2 podemos escribir:

Ecuación	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$
moles iniciales	1,00		1,00		0
moles en equilibrio	$1,00 - x$		$1,00 - x$		$2x$

La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]} = \frac{(n_{HI}/V)^2}{n_{H_2}/V \times n_{I_2}/V} = \frac{n^2_{HI}}{n_{H_2} \times n_{I_2}}$$

Reemplazando por las expresiones deducidas obtenemos:

$$K_c = \frac{4x^2}{(1,00 - x)^2} = 49,0$$

Si ahora extraemos la raíz cuadrada en ambos miembros resulta:

$$\sqrt{\frac{4x^2}{(1,00 - x)^2}} = \sqrt{49} \quad \text{o sea:} \quad \frac{2x}{1,00 - x} = 7$$

Si despejamos es: $2x = 7(1,00 - x) = 7 - 7x$ y $9x = 7$; $x = 7/9 = 0,777$ mol.

Por lo tanto la composición del sistema en equilibrio es:

$$n_{H_2} = n_{I_2} = 1,00 - 0,777 = \mathbf{0,222 \text{ mol}}$$

$$n_{HI} = 2x = \mathbf{1,55 \text{ mol}}$$

b) Conocida la cantidad de HI en el equilibrio y sabiendo que el volumen es 100 L, resulta:

$$[HI] = 1,55 \text{ mol}/100 \text{ L} = \mathbf{0,0155 \text{ M}}$$

c) Como se trata de una mezcla gaseosa, para calcular la presión total podemos aplicar la ecuación general del gas ideal:

$$P_T = \frac{n_T RT}{V}$$

donde n_T es la suma de los moles de todos los componentes en el equilibrio. Es decir:

$$n_T = 0,222 \text{ mol} + 0,222 \text{ mol} + 1,55 \text{ mol} = 1,994 \text{ mol}$$

$$\text{Reemplazando resulta: } P_T = \frac{1,994 \times 0,082 \times 723}{100} \text{ atm} = \mathbf{1,18 \text{ atm}}$$

Ejemplo 11.4

En un recipiente de 10,0 L se introducen 1,00 mol de PCl_3 (g) y 2,00 mol de Cl_2 (g). Se calienta el sistema hasta 250°C y se deja que alcance el equilibrio representado por:



Calcular:

- la composición molar del sistema en el equilibrio.
- la concentración molar de PCl_3 en el equilibrio.
- la presión parcial de cada gas en el equilibrio.
- el valor de K_p .

Como partimos de 2 moles de reactivos y no hay cambio en el número de moles en la reacción, el número total de moles en el equilibrio debe ser 2. Obtuvimos 1,994 por los redondeos en las cuentas intermedias.

Resolución

a) La expresión de K_c para esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{n\text{PCl}_5/V}{n\text{PCl}_3 \times n\text{Cl}_2/V^2} = \frac{n\text{PCl}_5 \times V}{n\text{PCl}_3 \times n\text{Cl}_2} = 24,0$$

La estequiometría de esta reacción indica que por cada mol de PCl_3 y de Cl_2 que reaccionan se produce un mol de PCl_5 . Si x es la cantidad de PCl_3 y también de Cl_2 que reaccionaron cuando el sistema alcanzó el equilibrio, podemos escribir:

Ecuación	PCl_3 (g)	+	Cl_2 (g)	\rightleftharpoons	PCl_5 (g)
moles iniciales	1,00		2,00		0
moles de equilibrio	$1,00-x$		$2,00-x$		x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{n\text{PCl}_5 \times V}{n\text{PCl}_3 \times n\text{Cl}_2} = \frac{x \times 10}{(1-x)(2-x)} = \frac{10x}{2-x-2x+x^2} = 24, \text{ luego:}$$

$10x = 24(2 - 3x + x^2) = 48 - 72x + 24x^2$. Reordenando resulta:
 $24x^2 - 82x + 48 = 0$.

Esta es una ecuación de segundo grado cuya resolución viene dada por:

$$x = \frac{82 \pm \sqrt{82^2 - 4 \times 24 \times 48}}{2 \times 24} = \frac{82 \pm 46}{48}, \text{ de aquí surgen dos valores de } x:$$

$x_1 = 2,67$ mol y $x_2 = 0,75$ mol. De estos dos valores debemos descartar el primero, ya que si partimos de 1,00 mol de PCl_3 , nunca pudieron reaccionar 2,67.

La composición del sistema en equilibrio es:

$$n \text{PCl}_5 = x = \mathbf{0,75 \text{ mol}}$$

$$n \text{PCl}_3 = 1 - x = \mathbf{0,25 \text{ mol}}$$

$$n \text{Cl}_2 = 2 - x = \mathbf{1,25 \text{ mol}}$$

b) Una vez obtenida la cantidad de cada componente de la mezcla gaseosa en el equilibrio, la concentración se obtiene según:

$$[\text{PCl}_5] = 0,75 \text{ mol}/10 \text{ L} = \mathbf{0,075 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_3] = 0,25 \text{ mol}/10 \text{ L} = \mathbf{0,025 \text{ M}}$$

$$[\text{Cl}_2] = 1,25 \text{ mol}/10 \text{ L} = \mathbf{0,125 \text{ M}}$$

La ecuación de segundo grado:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

tiene dos soluciones que se calculan usando la fórmula:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

c) Para calcular la presión parcial de cada gas en el equilibrio usamos la ecuación general del gas ideal, con $T = 523 \text{ K}$ y $V = 10,0 \text{ L}$.

$$p_{\text{PCl}_5} = n_{\text{PCl}_5} \frac{RT}{V} = 0,750 \frac{0,082 \times 523}{10} \text{ atm} = 3,22 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = n_{\text{PCl}_3} \frac{RT}{V} = 0,250 \frac{0,082 \times 523}{10} \text{ atm} = 1,07 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \frac{RT}{V} = 1,25 \frac{0,082 \times 523}{10} \text{ atm} = 5,36 \text{ atm}$$

d) El valor de K_p se calcula reemplazando en la expresión:

$$K_p = \frac{p(\text{PCl}_5)}{p(\text{PCl}_3) p(\text{Cl}_2)} = \frac{3,22}{1,07 \times 5,36} = 0,561$$

También podemos obtener este valor empleando la ecuación:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ donde } \Delta n = 1 - 2 = -1.$$

$$K_p = 24 (0,082 \times 523)^{-1} = \mathbf{0,560}$$

Ejemplo 11.5

En un recipiente rígido de $3,00 \text{ L}$ se introducen simultáneamente un mol de hidrógeno, un mol de yodo y un mol de yoduro de hidrógeno a 450°C . El sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio representado por:



Calcular la concentración de cada especie en el equilibrio.

Resolución

A diferencia de los ejemplos anteriores, inicialmente están presentes todas las especies que intervienen en la reacción. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, si llamamos x a los moles de hidrógeno y de yodo que reaccionaron cuando el sistema alcanzó el equilibrio, escribimos:

Ecuación	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{HI}(\text{g})$
moles iniciales	1,00		1,00		1,00
moles en equilibrio	$1,00 - x$		$1,00 - x$		$1,00 + 2x$

La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = \frac{(n_{\text{HI}}/V)^2}{n_{\text{H}_2}/V \times n_{\text{I}_2}/V} = \frac{n^2_{\text{HI}}}{n_{\text{H}_2} \times n_{\text{I}_2}}$$

Si reemplazamos por las cantidades en el equilibrio obtenemos:

$$K_c = \frac{(1,00 + 2x)^2}{(1,00 - x)^2} = 49,0$$

Si ahora extraemos la raíz cuadrada en ambos miembros resulta:

$$\sqrt{\frac{(1 + 2x)^2}{(1 - x)^2}} = \sqrt{49} \quad \text{o sea: } \frac{1 + 2x}{1 - x} = 7$$

$$1 + 2x = 7 - 7x \quad 9x = 6 \quad \text{y} \quad x = 6/9 = 0,67$$

La composición del sistema en equilibrio es:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = 1,00 - x = 1,00 - 0,67 = 0,33 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HI}} = 1 + 2x = 1 + 2 \times 0,67 = 2,34 \text{ mol}$$

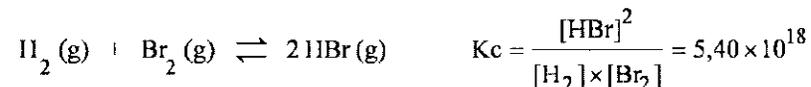
Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,33 \text{ mol}/3 \text{ L} = \mathbf{0,11 \text{ M}}$$

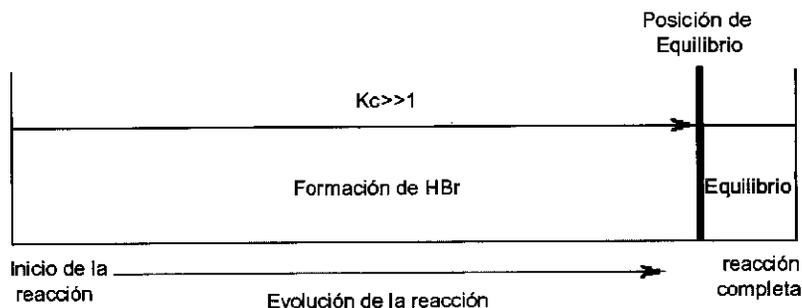
$$[\text{HI}] = 2,34 \text{ mol}/3 \text{ L} = \mathbf{0,78 \text{ M}}$$

La posición de equilibrio y el valor de K_c

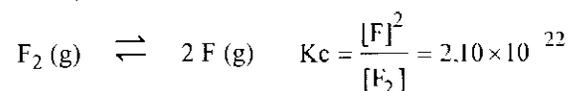
Los valores de las constantes de equilibrio (K_c) varían dentro de un amplio rango, dependiendo de la naturaleza de la reacción y de la temperatura a la que se lleva a cabo. Un valor grande de K_c (mucho mayor que 1) indica que en el equilibrio las concentraciones de los productos son mucho mayores que las de los reactivos. Por ejemplo, la reacción entre H_2 (g) y Br_2 (g) para formar HBr (g) a 25°C , tiene un valor muy alto de K_c :



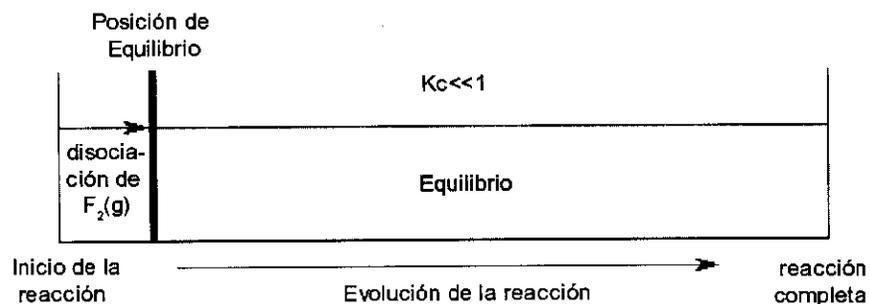
En la expresión de K_c , la concentración del producto figura en el numerador y como el valor de K_c es muy grande, la composición del sistema en equilibrio tiene gran cantidad de HBr , y muy pequeñas cantidades de H_2 y Br_2 . En otras palabras, el valor tan elevado de K_c indica que cuando el sistema alcanza el equilibrio hay gran cantidad de producto, es decir, la reacción ocurre casi completamente. Decimos que la posición del equilibrio “está desplazada” hacia la formación de los productos, o sea hacia la derecha.



Por el contrario, un valor pequeño de K_c significa que las concentraciones de los productos en equilibrio son mucho menores que las de los reactivos. Consideremos por ejemplo, la reacción de disociación a $25,0^\circ\text{C}$ de flúor en sus átomos constitutivos:



Como podemos observar, el valor de K_c es sumamente pequeño (mucho menor que 1) y esto indica que cuando el sistema alcanza el equilibrio está constituido casi enteramente por F_2 . Hay muy pequeñas cantidades de átomos de F. Decimos que la posición de equilibrio está desplazada hacia los reactivos, es decir, hacia la izquierda.



El valor de la constante de equilibrio es una medida de la tendencia a producir la reacción completa, es decir, cuanto mayor es su valor, el equilibrio está más desplazado hacia los productos y viceversa.

El valor de K_c da idea de cuál de las dos reacciones, directa o inversa, predomina.

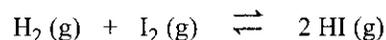
- Si $K_c \gg 1$ está favorecida la reacción directa.
- Si $K_c \ll 1$ está favorecida la reacción inversa.
- Si $K_c \cong 1$ no está favorecida ninguna de las dos reacciones.

La reacción evoluciona hasta alcanzar el equilibrio y nunca llega a ser completa.

**EL VALOR
DE K_c**

Evolución de un sistema hacia el equilibrio

Resulta de mucha utilidad poder predecir hacia dónde evolucionará un sistema reaccionante que aún no ha alcanzado el equilibrio. Analicemos la reacción entre el H_2 (g) y el I_2 (g), que produce HI (g). La ecuación que representa este proceso es:



y la expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}$$

Podemos definir una relación similar denominada **cociente de reacción** (Q_c), para concentraciones molares de reactivos y productos, en un estado cualquiera distinto del equilibrio, como:

$$Q_c = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \times C_{\text{I}_2}}$$

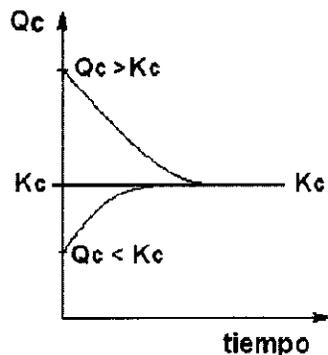
Donde con la letra C indicamos las concentraciones correspondientes a un estado de no equilibrio, en un instante cualquiera. En el numerador de la expresión de Q_c se encuentran las concentraciones de los productos y en el denominador las de los reactivos.

Como el sistema evoluciona hasta alcanzar el estado de equilibrio, el valor de Q_c irá variando a medida que ocurre la reacción, hasta coincidir con el valor de K_c .

Mientras que a una temperatura determinada, la constante de equilibrio tiene un valor único, el cociente de reacción para un sistema reaccionante que no está en equilibrio puede tomar cualquier valor, y varía con el tiempo.

Si en un instante dado el valor de Q_c es mayor que K_c , el sistema evolucionará disminuyendo el valor de Q_c . Por lo tanto, disminuye la concentración de productos y aumenta la de los reactivos favoreciendo la reacción inversa. Si por el contrario el valor de Q_c es menor que K_c , el sistema evolucionará hacia los productos, aumentando el valor de Q_c y favoreciendo la reacción directa.

- Si $Q_c < K_c$, el sistema evoluciona de izquierda a derecha, para formar productos.
- Si $Q_c > K_c$, el sistema evoluciona hacia los reactivos, es decir de derecha a izquierda.
- Si $Q_c = K_c$, el sistema está en equilibrio.

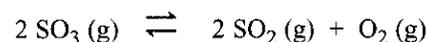


- Si $Q_c > K_c$, a medida que transcurre el tiempo el valor de Q_c disminuye hasta alcanzar el valor de K_c .
- Si $Q_c < K_c$, el valor de Q_c aumenta hasta alcanzar el valor de K_c .

EVOLUCIÓN DEL SISTEMA

Ejemplo 11.6

En un recipiente de 10,0 L, se ponen a reaccionar 0,500 mol de SO_3 con 1,50 mol de SO_2 y 0,250 mol de O_2 a 1000 K. La reacción que se produce está representada por:



El valor de K_c a dicha temperatura es: $4,10 \times 10^{-3}$. Predecir si se producirá la descomposición de SO_3 cuando el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio.

Resolución

Para saber si se descompondrá o no SO_3 , analizaremos hacia dónde evoluciona el sistema a partir de las cantidades iniciales dadas. Para ello debemos calcular el valor de Q_c en el instante inicial y compararlo con el de K_c .

$$Q_c = \frac{C_{\text{SO}_2}^2 \times C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_3}^2}$$

Donde todas las concentraciones son las iniciales, y pueden calcularse utilizando la expresión $C = n/V$.

$$C_{\text{SO}_2} = 1,50/10 \text{ M} = 0,150 \text{ M}$$

$$C_{\text{O}_2} = 0,250/10 \text{ M} = 0,0250$$

$$C_{\text{SO}_3} = 0,500/10 \text{ M} = 0,0500$$

Si sustituimos en la expresión de Q_c , obtenemos:

$$Q_c = \frac{0,150^2 \times 0,025}{0,050^2} = 0,225$$

Comparando el valor de Q_c con el de K_c , vemos que $Q_c > K_c$. Esto nos indica que para llegar al estado de equilibrio, el sistema evolucionará disminuyendo el valor de Q_c hasta alcanzar el de K_c .

Para que ello ocurra, en la expresión de Q_c debe disminuir el numerador (concentraciones de productos) y aumentar el denominador (concentraciones de reactivos). Por lo tanto, el sistema evolucionará desde los productos hacia los reactivos, es decir, no se descompondrá SO_3 , sino que se formará más cantidad.

3. MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO

La composición de un **sistema gaseoso** en equilibrio depende de la presión, la temperatura, el volumen y las cantidades iniciales de las sustancias reaccionantes, y permanece constante a menos que se modifique alguno de estos factores. Ahora bien, ¿Qué sucede si se cambian las condiciones de un sistema en equilibrio? ¿Cómo evoluciona el sistema frente a los cambios?

Si se altera alguno de los factores que influyen en el equilibrio, la composición del sistema cambiará hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Como el valor de K_c sólo depende de la temperatura, éste variará únicamente si la perturbación que se realiza implica un cambio en la temperatura del sistema. En otras palabras, si las modificaciones se realizan a temperatura constante, cambiará la composición del sistema pero no el valor de K_c .

Las perturbaciones externas más frecuentes que se efectúan sobre un sistema en equilibrio son:

- Cambio de la presión total o del volumen.
- Cambio de la cantidad de alguno de los componentes del sistema.
- Cambio de la temperatura.

En 1884 el químico francés Henri Louis Le Chatelier, enunció un principio que permite predecir en forma cualitativa cómo evolucionará un sistema que se encuentra en equilibrio cuando es sometido a una perturbación externa.

PRINCIPIO DE LE CHATELIER

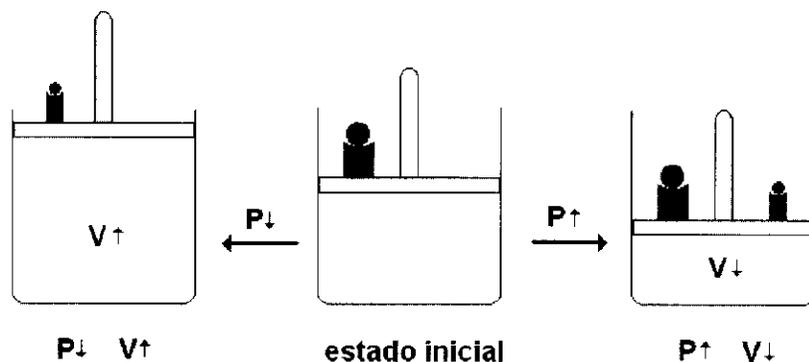
Cuando un sistema en equilibrio es sometido a una perturbación externa, el sistema evolucionará, en lo posible, en el sentido de moderar el efecto de la perturbación

Este principio es muy útil para predecir hacia dónde evolucionará un sistema en equilibrio si se alteran algunos de los factores externos que lo afectan. Para aplicar este principio es necesario aclarar debidamente las condiciones en las que se produce la perturbación. Si a una mezcla de gases en equilibrio le agregamos cierta cantidad de una sustancia a volumen constante, se producirá un aumento de la presión. Si en cambio, el agregado lo efectuamos a presión constante se producirá un cambio en el volumen del recipiente (si el mismo es de paredes flexibles o posee una tapa móvil). Si no se aclaran las condiciones en que se realizan las modificaciones, no se puede predecir cómo evolucionará el sistema utilizando el principio de Le Chatelier.

Variación de la presión total o del volumen

Consideremos un **sistema gaseoso** a una temperatura determinada, contenido en un recipiente provisto de una tapa móvil. Si a temperatura constante se produce un aumento de la presión externa, el volumen del recipiente disminuye. Por el contrario, una disminución de la presión provoca un aumento del volumen, como se representa en el esquema siguiente:

El equilibrio se desplaza moderando el efecto de la perturbación, aunque sin anularlo por completo.



Un cambio en el volumen del recipiente que contiene el sistema en equilibrio afectará las concentraciones y las presiones parciales de todas las especies que intervienen en la reacción. En efecto, teniendo en cuenta que para un gas cualquiera 'i' que participa de una reacción que alcanzó el equilibrio, es: $C_i = n_i/V$ y $p_i = n_iRT/V$, si cambiamos el volumen del recipiente se afectará tanto a la concentración del gas en el sistema (C_i), como a su presión parcial (p_i).

Por otra parte, un cambio de la presión externa produce distintos efectos sobre la composición de un sistema en equilibrio, según el tipo de reacción. Si a temperatura constante se aumenta la presión externa (disminución de volumen) sobre un sistema gaseoso en equilibrio, el principio de Le Chatelier indica que el sistema cambiará su posición de equilibrio para disminuir la presión. Por lo tanto, el sistema evolucionará en el sentido de disminuir el número de moléculas, y así atenuar el aumento de la presión.

Si por el contrario se disminuye la presión externa, el volumen aumenta y la presión del sistema gaseoso disminuye. Para compensar este efecto, el sistema debe evolucionar en el sentido de aumentar el número de moléculas. Como el número de moléculas de un sistema en equilibrio depende de la naturaleza de la reacción, analizaremos cómo influye el cambio de la presión, en distintos tipos de reacciones.

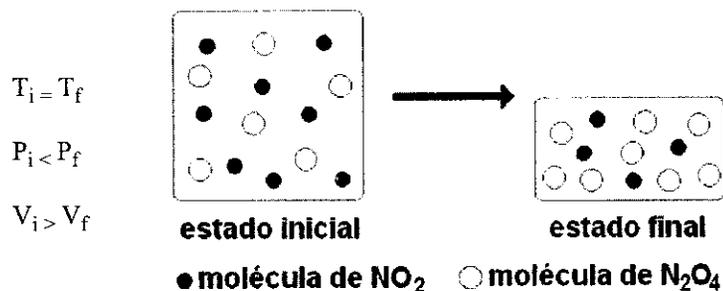
• Reacciones con cambio del número de moléculas

Consideremos un mezcla gaseosa de N_2O_4 y NO_2 en equilibrio a cierta temperatura, representado por:



En esta reacción se produce un cambio en el número total de moléculas ya que $\Delta n = 1$. Un aumento de la presión hará que el sistema evolucione en el sentido de disminuir la presión favoreciendo la reacción que disminuya el número de moléculas. El sistema evoluciona hacia la formación de N_2O_4 , puesto que por cada dos moléculas de NO_2 que desaparecen se forma una de N_2O_4 . En otras palabras, la posición de equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hasta que el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio.

Efecto de la presión. En el recipiente de la izquierda hay una ínfima porción de una mezcla de N_2O_4 y NO_2 , compuesta por 6 moléculas de N_2O_4 y 8 moléculas de NO_2 en equilibrio a cierta temperatura. Se produce un aumento de la presión y en el recipiente de la derecha el sistema alcanzó un nuevo estado de equilibrio en el que hay menor número de moléculas (8 de N_2O_4 y 4 de NO_2).



El aumento de la presión sobre el sistema implica una disminución del volumen. La concentración de N_2O_4 aumenta (ya que aumenta la cantidad de N_2O_4 y disminuye el volumen); como la cantidad de NO_2 disminuye no se puede generalizar cómo variará su concentración.

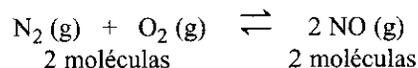
Una disminución de la presión provocará que el sistema evolucione en el sentido de aumentar la presión. Por lo tanto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha aumentando el número de moléculas. Paralelamente, la disminución de la presión provoca un aumento de volumen.

En el cuadro siguiente se muestran los efectos sobre el sistema que acabamos de estudiar, suponiendo que los cambios en P o en V sólo se deben a la compresión o expansión del sistema.

Perturbación	Efecto sobre				
	posición de equilibrio	n (N_2O_4)	n (NO_2)	[N_2O_4]	Kc
P↑	←	↑	↓	↑	=
P↓	→	↓	↑	↓	=

• Reacciones sin cambio del número de moléculas

Consideremos la reacción de síntesis del NO, representada por:



Podemos observar que el número total de moléculas de los reactivos es 2 y el de los productos también es 2, por lo tanto: $\Delta n = 2 - 2 = 0$. El sistema no tiene posibilidad de compensar el efecto producido por una variación de la presión externa, ya que en la reacción no se producen cambios en el número total de moléculas y la posición del equilibrio no se modifica. No obstante, dado que una modificación de la presión en forma mecánica provoca un cambio en el volumen del recipiente, se verán afectadas las concentraciones de todas las especies en el equi-

librio. Un aumento de la presión ($P \uparrow$) produce una disminución del volumen y un aumento en las concentraciones. Una disminución de la presión ($P \downarrow$) implica un aumento del volumen y todas las concentraciones bajan.

En el cuadro siguiente se muestran los efectos analizados en este ejemplo.

Perturbación	posición de equilibrio	Efecto sobre						
		n (N ₂)	n (O ₂)	n (NO)	[N ₂]	[O ₂]	[NO]	Kc
$P \uparrow$	=	=	=	=	↑	↑	↑	=
$P \downarrow$	=	=	=	=	↓	↓	↓	=

- Las modificaciones de la presión sólo afectan el equilibrio de las reacciones que ocurren con cambio del número de moléculas.
- Un aumento de la presión total favorecerá la reacción que tiende a disminuir el número total de moléculas.
- Una disminución de la presión total favorecerá la reacción que tiende a aumentar el número total de moléculas.

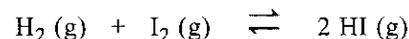
El agregado de un gas inerte como el neón, que no interviene en una reacción que se encuentra en equilibrio, provoca, en un recipiente rígido, un aumento de la presión total del sistema. Pero como el volumen no cambia, no varían las concentraciones ni las presiones parciales de ninguno de los componentes de la reacción y, por lo tanto, no se producirá un desplazamiento del equilibrio.

Cambio en las cantidades de reactivos y/o productos

Consideraremos que los cambios en las cantidades de sustancia en un sistema en equilibrio se realizan a temperatura y volumen constantes.

Si a un sistema gaseoso que se halla en equilibrio en un recipiente rígido a cierta temperatura, se le agrega un reactivo o un producto, el principio de Le Chatelier predice que el sistema evolucionará favoreciendo la reacción que lo consume. Si en cambio se extrae un reactivo o un producto, el sistema evolucionará en el sentido de la reacción que lo reponga. Así, el sistema evoluciona hacia reactivos o productos alcanzando un nuevo estado de equilibrio con otra composición.

Consideremos, por ejemplo, la reacción de formación del HI (g), en un recipiente rígido a una determinada temperatura, representada por la ecuación:



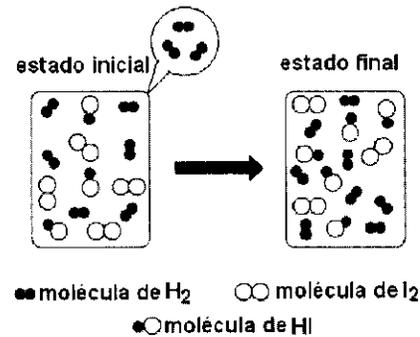
EFECTO DE LA PRESIÓN

Los cambios en la presión normalmente no alteran las condiciones de equilibrio en sistemas sólidos o líquidos, ya que los líquidos y los sólidos son prácticamente incompresibles.

Cuando se efectúa el agregado de una sustancia gaseosa a un recipiente de volumen constante aumenta la presión. Si el agregado se hace manteniendo la presión constante, aumenta el volumen (si el recipiente posee una tapa móvil o es de paredes flexibles).

Si una vez alcanzado el equilibrio agregamos cierta cantidad de H_2 (reactivo) al sistema, parte del hidrógeno agregado se consume reaccionando con el I_2 formando más HI.

Consideremos una ínfima porción de este sistema en equilibrio a nivel molecular, contenido en un recipiente. Al agregarle cierta cantidad de H_2 a la misma temperatura, el sistema evoluciona hasta alcanzar otro estado de equilibrio (estado final). En la Figura 11.2 se muestran a nivel submicroscópico dos estados de equilibrio correspondientes a la formación de HI, a una temperatura determinada. En el recipiente de la izquierda hay 6 moléculas de H_2 , 4 de I_2 y 3 de HI. Se le agregan tres moléculas de H_2 y el sistema evoluciona mediante la reacción de una molécula de H_2 y una de I_2 formando 2 moléculas más de HI, como se muestra en el recipiente de la derecha.

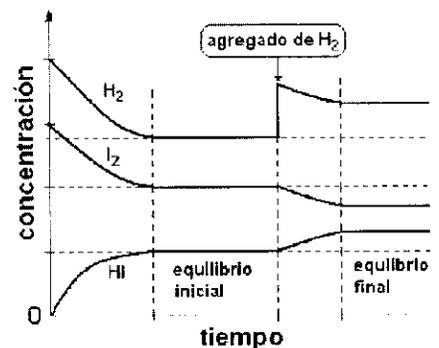


Estado inicial: 6 moléculas de H_2 , 4 de I_2 y 3 de HI.

Estado final: 8 moléculas de H_2 , 3 de I_2 y 5 de HI.

Figura 11.2: Modificación del equilibrio por agregado de un reactivo

La composición del sistema final ha cambiado, pero no el valor de la constante de equilibrio, ya que ésta sólo varía con la temperatura. Es importante señalar que el sistema evoluciona atenuando el efecto de la perturbación pero sin anularlo completamente. Este proceso puede visualizarse en el siguiente gráfico:



El agregado de H_2 hace que el sistema evolucione hacia los productos. Una parte del H_2 agregado reacciona con el I_2 para formar HI, alcanzando un nuevo estado de equilibrio. En el estado final la concentración de I_2 disminuyó y la de HI aumentó. El aumento de la concentración de H_2 fue moderado.

Si en lugar de H₂ añadimos I₂ (reactivo) al sistema en equilibrio, el efecto producido será el mismo, es decir, el equilibrio se desplazará favoreciendo la formación de HI. Si en cambio agregamos cierta cantidad de HI (producto) al sistema en equilibrio, parte del HI agregado se descompondrá según la reacción que produce los reactivos. Es decir, el sistema se desplazará hacia la izquierda formando más H₂ y I₂. Si se efectúa la extracción de un reactivo o de un producto, el equilibrio se desplace en sentido contrario a los analizados.

En el cuadro siguiente se muestran los efectos que producen los cambios en las cantidades de reactivos y de productos sobre este sistema en equilibrio.

CAMBIO DE CANTIDADES

Perturbación	Efecto sobre							
	posición de equilibrio	n (H ₂)	n (I ₂)	n (HI)	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	Kc
n (H ₂) ↑	→	↑	↓	↑	↑	↓	↑	=
n (HI) ↑	←	↑	↑	↑	↑	↑	↑	=
n (H ₂) ↓	←	↓	↑	↓	↓	↑	↓	=
n (HI) ↓	→	↓	↓	↓	↓	↓	↓	=

- El agregado de un reactivo desplaza el equilibrio hacia los productos.
- El agregado de un producto desplaza el equilibrio hacia los reactivos.
- La extracción de un reactivo desplaza el equilibrio hacia los reactivos.
- La extracción de un producto desplaza el equilibrio hacia los productos

Variación de la temperatura del sistema

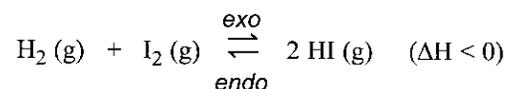
Como hemos visto, el valor de la constante de equilibrio Kc depende de la temperatura.

Por lo tanto, si modificamos la temperatura de un sistema en equilibrio, éste evoluciona hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio con otra composición y otro valor de Kc.

La experiencia muestra que en las reacciones exotérmicas el valor de la constante Kc disminuye a medida que aumenta la temperatura. Por el contrario si la reacción es endotérmica el valor de Kc aumenta cuando se eleva la temperatura. Veamos cómo podemos explicar estos hechos aplicando el principio de Le Chatelier, según la cantidad de calor intercambiado en la reacción.

• Reacciones exotérmicas

La reacción de formación de HI (g) es exotérmica, por lo que escribimos:



Cap. 10

La expresión de la constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$

Si entregamos calor al sistema en equilibrio, la temperatura aumenta y según el principio de Le Chatelier el sistema evolucionará en el sentido de favorecer la reacción que absorbe calor, es decir, hacia la izquierda. Por lo tanto, disminuye la cantidad de HI y aumentan las de I₂ e H₂, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, con un menor valor de K_c. En la expresión de K_c el numerador disminuye y el denominador aumenta y en consecuencia el valor de K_c será menor que el inicial.

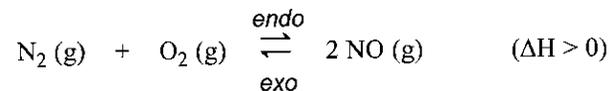
Si en cambio, enfiamos el sistema, la temperatura baja y el equilibrio se desplazará en el sentido de la reacción que libera calor, es decir hacia la derecha. Esto favorece la formación de mayor cantidad de HI disminuyendo las de los reactivos y aumentando el valor de K_c.

Los efectos que producen los cambios de la temperatura sobre el sistema estudiado se muestran en el siguiente cuadro:

Perturbación	Efecto sobre							
	posición de equilibrio	n (H ₂)	n (I ₂)	n (HI)	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	K _c
T↑	←	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↓
T↓	→	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↑

• Reacciones endotérmicas

Un ejemplo de reacción endotérmica lo constituye la formación de NO (g) a partir de N₂ (g) y O₂ (g), según:



La expresión de la constante de equilibrio es $K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \times [O_2]}$

Un aumento de la temperatura del sistema desplazará el equilibrio hacia la derecha, absorbiendo calor, aumentando la cantidad de NO formado y el valor de K_c. Si en cambio la temperatura disminuye, la posición del equilibrio se desplazará hacia la izquierda, descomponiéndose NO, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio con un menor valor de K_c.

Los efectos que producen los cambios de la temperatura sobre el sistema estudiado se muestran en el siguiente cuadro:

Catalizadores:

La adición de un catalizador a un sistema en equilibrio acelera tanto la reacción directa como la inversa. Esto significa que aumenta la velocidad con que el sistema alcanza el equilibrio, pero no tiene influencia alguna sobre la composición del sistema, ni sobre el valor de la constante de equilibrio (el estado de equilibrio no se afecta por el agregado del catalizador).

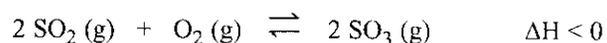
Perturbación	Efecto sobre							
	posición de equilibrio	n (N ₂)	n (O ₂)	n (NO)	[N ₂]	[O ₂]	[NO]	K _c
T↑	→	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↑
T↓	←	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↓

Finalmente, podemos concluir que los efectos que produce la variación de la temperatura de un sistema en equilibrio, pueden analizarse en función del calor intercambiado en el proceso.

- Un aumento de la temperatura de un sistema en equilibrio siempre favorece la reacción endotérmica.
- Una disminución de la temperatura del sistema en equilibrio siempre favorece la reacción exotérmica.

Ejemplo 11.7: Ejercicio integrador

En un recipiente provisto de tapa móvil, se ponen a reaccionar 0,500 mol de SO₂ con 0,200 mol de O₂ y 0,500 mol de SO₃ a 1000 K y una presión total de 2,00 atm. La reacción que se produce está representada por:



El valor de K_c a 1000 K es 246.

- Determinar si el sistema está en equilibrio.
- Indicar hacia dónde evoluciona el sistema si a temperatura constante se duplica la presión.
- Indicar cuál de las siguientes cantidades de SO₃ puede corresponder al equilibrio alcanzado si se disminuye el volumen hasta 16,4 L, a temperatura constante: i) 0,300 mol, ii) 0,600 mol, iii) 0,800 mol.
- Indicar si aumentará o disminuirá la cantidad de SO₃ si se enfría la mezcla gaseosa en equilibrio.

Resolución

- Para determinar si el sistema se encuentra o no en equilibrio, debemos calcular el valor de Q_c en el instante inicial y luego compararlo con el de K_c.

En el instante inicial la composición del sistema es:

$$n \text{SO}_3 = 0,500 \text{ mol} \quad ; \quad n \text{SO}_2 = 0,500 \text{ mol} \quad ; \quad n \text{O}_2 = 0,200 \text{ mol}$$

EFECTO DE LA TEMPERATURA

2 NH ₃ ⇌ N ₂ + 3H ₂	
T (°C)	K _c
300	0.1044
400	2.002
500	17.17
600	86.73
700	204.5

Valores de K_c a distintas temperaturas para la reacción de descomposición del amoníaco

La expresión de Q_c es:

$$Q_c = \frac{C_{\text{SO}_3}^2}{C_{\text{SO}_2}^2 \times C_{\text{O}_2}} = \frac{n^2_{\text{SO}_3} / V^2}{n^2_{\text{SO}_2} / V^2 \times n_{\text{O}_2} / V} = \frac{n^2_{\text{SO}_3} \times V}{n^2_{\text{SO}_2} \times n_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

Para calcular el valor de Q_c con esta expresión necesitamos conocer previamente el volumen ocupado por la mezcla en las condiciones de presión y temperatura dadas.

Suponiendo que la mezcla gaseosa se comporta idealmente, aplicamos la ecuación general del gas ideal para calcular el volumen:

$$V = n_T \frac{RT}{P_T} \quad (2)$$

Donde n_T indica los moles que componen la mezcla, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y P_T la presión total.

$$n_T = (0,500 + 0,200 + 0,500) \text{ mol} = 1,20 \text{ mol}$$

$$R = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$P_T = 2,00 \text{ atm}$$

$$T = 1000 \text{ K}$$

Sustituyendo en (2) resulta:

$$V = 1,20 \frac{0,082 \times 1000}{2} \text{ dm}^3 = 49,2 \text{ dm}^3$$

Si sustituimos este valor en (1), obtenemos:

$$Q_c = \frac{n^2_{\text{SO}_3} \times V}{n^2_{\text{SO}_2} \times n_{\text{O}_2}} = \frac{0,500^2 \times 49,2}{0,500^2 \times 0,200} = 246$$

Como el valor de Q_c es igual al de K_c , el sistema está en equilibrio.

b) Si se duplica la presión a temperatura constante el sistema evoluciona en el sentido de disminuir el número de moléculas, es decir, hacia los productos.

c) Como el volumen ocupado por la mezcla disminuye (de $49,2 \text{ dm}^3$ a $16,4 \text{ dm}^3$), la presión aumenta y la temperatura se mantiene constante, el sistema evolucionará hacia los productos.

El sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio, que podemos plantear de la siguiente manera:

Ecuación	$2 \text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{SO}_3(\text{g})$
moles iniciales	0,500		0,200		0,500
moles en equilibrio	$0,500 - 2x$		$0,200 - x$		$0,500 + 2x$

Esto significa que la cantidad de SO_3 en el nuevo estado de equilibrio nunca puede ser menor que 0,500 mol. Por lo tanto descartamos la opción i). Para saber cuál de las dos opciones restantes corresponde al equilibrio final, debemos calcular la cantidad de todas las especies en este equilibrio. Para ello, despejamos el valor de x , para la opción ii):

$$0,500 + 2x = 0,60 \quad x = (0,600 - 0,500)/2 = 0,050 \text{ mol}$$

Luego:

$$n \text{SO}_3 = 0,600 \text{ mol}$$

$$n \text{SO}_2 = 0,500 - 2x = 0,500 - 0,100 = 0,400 \text{ mol}$$

$$n \text{O}_2 = 0,200 - 0,050 = 0,150 \text{ mol}$$

Como la temperatura es constante el valor de K_c debe ser 246. Si reemplazamos los valores obtenidos en la expresión de K_c , y la calculamos:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]} = \frac{n^2 \text{SO}_3 / V^2}{n^2 \text{SO}_2 / V^2 \times n \text{O}_2 / V} = \frac{n^2 \text{SO}_3 \times V}{n^2 \text{SO}_2 \times n \text{O}_2}$$

$$K_c = \frac{n^2 \text{SO}_3 \times V}{n^2 \text{SO}_2 \times n \text{O}_2} = \frac{0,600^2 \times 16,4}{0,400^2 \times 0,150} = 246$$

Como el valor de K_c obtenido es el de la constante de equilibrio, significa que la cantidad de SO_3 en el equilibrio es 0,600 mol y descartamos la opción iii).

d) Si se enfría el sistema, el principio de Le Chatelier indica que el sistema debe moderar la disminución de temperatura. Como esta reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$), el sistema evoluciona hacia los productos, aumentando la cantidad de SO_3 .

EJERCICIOS

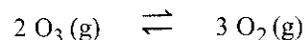
1_ Indicar si las siguientes afirmaciones son correctas o incorrectas.

- El valor de la constante de equilibrio de una reacción a una temperatura determinada depende de la composición del sistema en equilibrio.
- Una vez que la reacción representada por: $A \rightleftharpoons B$ alcanza el equilibrio a una determinada temperatura, las concentraciones de A y B son iguales.
- Luego que un sistema alcanza el equilibrio químico a una temperatura determinada, las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes.

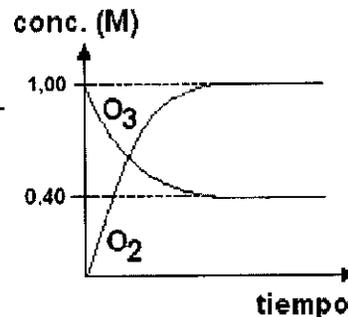
2_ Escribir las expresiones de las constantes de equilibrio en función de las concentraciones, para las reacciones representadas por las siguientes ecuaciones:

- $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$
- $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$
- $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$
- $\text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5 (\text{g})$
- ¿Qué relación existe entre las Kc expresadas para b) y d)?

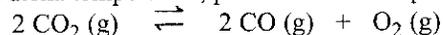
3_ En el gráfico adjunto, se muestran las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo a 25°C, correspondientes a la reacción representada por:



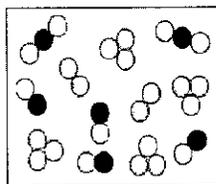
Calcular el valor de Kc a 25°C.



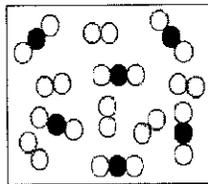
4_ En un recipiente cerrado de 5,00 dm³ se encuentran en equilibrio 0,100 moles de CO (g), 0,200 moles de O₂ (g) y 0,0500 moles de CO₂ (g), a 350 K. Calcular el valor de Kc a dicha temperatura, para la reacción representada por:



5_ En los siguientes esquemas se representan los estados final e inicial correspondientes a la reacción entre H₂ (g) y CO₂ (g) a una temperatura de 2000 K.



estado final

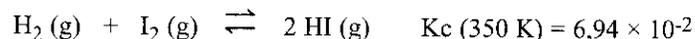


estado inicial

○ átomo de oxígeno ● átomo de carbono ○ átomo de hidrógeno

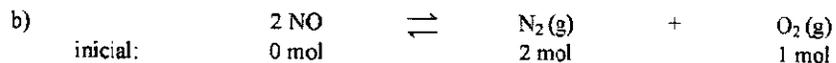
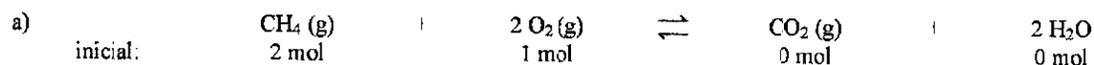
- a) Escribir la ecuación correspondiente a la reacción.
 b) Calcular el valor de K_c de la reacción a esa temperatura.

6_ En un recipiente cerrado a 350 K se encuentran en equilibrio 0,0500 moles de H_2 (g), cierta cantidad de HI (g) y 0,180 moles de I_2 (g). La ecuación que representa el proceso es:

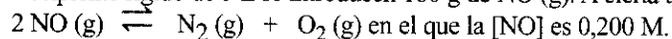


Calcular la masa de HI en el equilibrio.

7_ Para cada una de las siguientes ecuaciones en las que se dan las cantidades iniciales de reactivos y de productos, expresar la cantidad de cada sustancia en el equilibrio, en función de la cantidad (x) de reactivo o de producto que desaparece.



8_ En un recipiente rígido de 5 L se introducen 180 g de NO (g). A cierta temperatura el sistema alcanza el equilibrio:

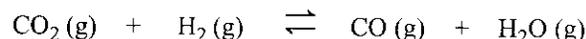


- a) Representar gráficamente la concentración de cada sustancia en función del tiempo.
 b) Calcular el valor de K_c a esa temperatura.

9_ En un recipiente rígido de 10 L se hacen reaccionar 10,0 mol de H_2 (g) con 10,0 mol de N_2 (g). A cierta temperatura el sistema alcanza el equilibrio: $3 H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ en el que la $[NH_3]$ es 0,500 M.

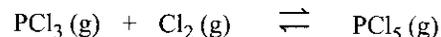
- a) Representar gráficamente la concentración de cada sustancia en función del tiempo.
 b) Calcular el valor de K_c a esa temperatura.

10_ Se introducen en un recipiente un mol de H_2 y dos moles de CO_2 . Se calienta el sistema hasta 2000 K y se produce la reacción del "gas de agua", representada por la ecuación:



Una vez establecido el equilibrio, se encontró que había desaparecido el 42,75% de la cantidad inicial de CO_2 . Calcular el valor de K_p a dicha temperatura.

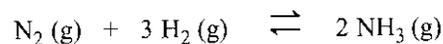
11_ En un recipiente cerrado de 10,0 dm³, se introdujeron un mol de PCl_3 (g) y un mol de Cl_2 (g) a 250°C. Luego de alcanzado el equilibrio representado por la ecuación:



se formaron 0,530 moles de PCl_5 (g). Calcular a esa temperatura:

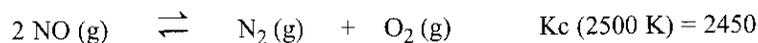
- a) el valor de K_c .
- b) el valor de K_p .

12_ El amoníaco se utiliza para la elaboración de fertilizantes, plásticos y fibras sintéticas. Se obtiene industrialmente a partir del nitrógeno atmosférico e hidrógeno, mediante el proceso Haber. En dicho proceso se alcanza el equilibrio representado por la ecuación:

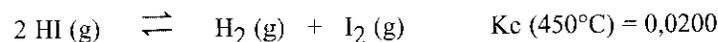


En un recipiente de 10,0 L se hacen reaccionar 14,0 g de N_2 con 2,00 g de H_2 a 1000 K. Luego de alcanzado el equilibrio la masa de NH_3 obtenida fue 0,0619 g. Calcular a dicha temperatura:

- a) el valor de K_c .
 - b) la presión parcial de cada gas en el equilibrio.
 - c) el valor de K_p .
- 13_ En un recipiente rígido de 50,0 dm³ se colocan 30,0 g de NO (g). Se calienta el sistema hasta 2500 K, produciéndose la descomposición del NO , según:

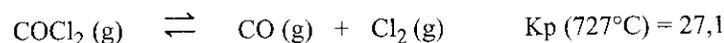


- a) Calcular la concentración molar de N_2 en el equilibrio.
 - b) Calcular el porcentaje de NO descompuesto luego de alcanzado el equilibrio.
 - c) Calcular la presión total de la mezcla en el equilibrio.
 - d) Sabiendo que $K_c = 1613$ a 2000 K, indicar si la reacción es endotérmica o exotérmica.
- 14_ Se coloca cierta cantidad de HI (g) en un recipiente cerrado y se calienta a 450°C. Una vez que el sistema alcanza el equilibrio, la $[\text{HI}]$ es 2,00 M.



Calcular:

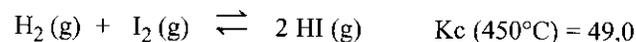
- a) la concentración molar de H_2 en el equilibrio.
 - b) la concentración inicial de HI .
- 15_ En un recipiente de 4,00 L se coloca cierta cantidad de COCl_2 y se calienta el sistema hasta 727°C, produciéndose su descomposición térmica según:



Una vez alcanzado el equilibrio, la $[\text{CO}]$ es 0,167 M.

- a) Calcular la masa de COCl_2 (g) colocada en el recipiente.
- b) Calcular la $[\text{COCl}_2]$ en el equilibrio.
- c) Calcular la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio.
- d) Indicar qué ocurre con la cantidad de CO si luego de alcanzado el equilibrio se disminuye el volumen del recipiente.

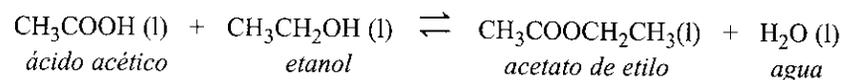
- 16_ En un recipiente de 25,0 L se introducen simultáneamente 3,00 mol de H_2 , 3,00 mol de I_2 y 384 g de HI. Se calienta el sistema hasta $450^\circ C$ y se deja alcanzar el equilibrio, según:



Calcular:

- la concentración de cada gas en el equilibrio.
- la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio.

- 17_ Un recipiente contiene 120 g de ácido acético, 1,00 mol de etanol y 18 g de agua. Se calienta el sistema y se agrega ácido sulfúrico como catalizador de la reacción de esterificación, representada por:



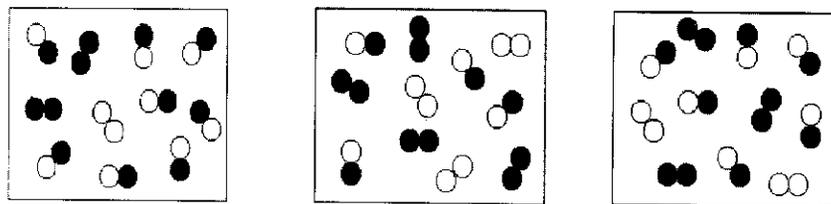
Calcular el porcentaje de ácido acético que se esterifica luego que el sistema alcanza el equilibrio, sabiendo que el valor de $K_c = 4,00$.

- 18_ En un recipiente de 10,0 L, se ponen a reaccionar 1,00 mol de CO_2 con 3,00 mol de CO y 2,00 mol de O_2 a 300 K. La reacción que se produce está representada por:



El valor de K_c a dicha temperatura es 0,48. Predecir si se producirá la descomposición de CO_2 cuando el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio.

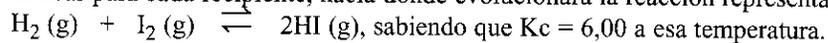
- 19_ El siguiente esquema de partículas representa tres recipientes que contienen una ínfima porción de una mezcla de $H_2(g)$, $I_2(g)$ y HI(g) a una temperatura determinada.



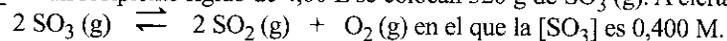
○ átomo de hidrógeno

● átomo de yodo

Indicar para cada recipiente, hacia dónde evolucionará la reacción representada por:



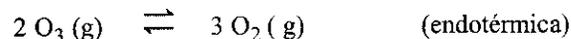
- 20_ En un recipiente rígido de 4,00 L se colocan 320 g de $SO_3(g)$. A cierta temperatura el sistema alcanza el equilibrio:



- Representar gráficamente la concentración de cada sustancia en función del tiempo.
- Sabiendo que la reacción es endotérmica, indicar qué sucede con la concentración molar de $SO_3(g)$ si se disminuye la temperatura.

- 21_ En un recipiente de 10,0 dm³ se coloca cierta cantidad de N₂O₄ y se calienta a 134°C. Luego de alcanzado el equilibrio, hay 0,800 moles de N₂O₄ y 4,00 moles de NO₂.
- Calcular el valor de K_c a dicha temperatura.
 - Calcular la composición de la mezcla si se duplica el volumen a la misma temperatura.
 - Calcular la composición de la mezcla si se agregan 2,00 moles de N₂O₄ al sistema original sin cambiar el volumen ni la temperatura.
 - Comparar los resultados de b) y c) con los que predice el principio de Le Chatelier.

- 22_ En un recipiente rígido de 0,010 m³ se introducen 4,80 kg de O₃(g) a 227°C. El sistema evoluciona, hasta alcanzar el equilibrio representado por:



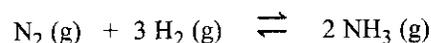
Luego de alcanzado el equilibrio queda el 20% de la cantidad de O₃ (g) inicial.

- Calcular el valor de K_p.
 - Representar en un gráfico la cantidad de cada sustancia en función del tiempo.
 - Indicar qué ocurre con la cantidad de cada sustancia y el valor de K_c si luego de alcanzado el equilibrio:
 - se disminuye la temperatura.
 - se agrega oxígeno al recipiente.
- 23_ En un recipiente rígido hay una mezcla de H₂ (incoloro), I₂ (violáceo) y HI (incoloro) en equilibrio a una determinada temperatura. La ecuación que representa el proceso es:



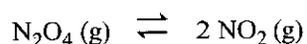
Si al aumentar la temperatura el color violáceo se intensifica, indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica.

- 24_ La reacción para producir amoníaco a partir de N₂ (g) e H₂ (g) es exotérmica y se representa por la ecuación:

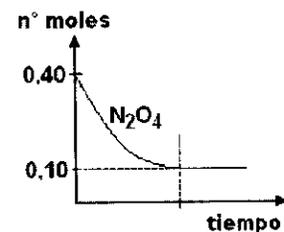


En un recipiente rígido se tiene una mezcla de los tres gases en equilibrio. Indicar el efecto sobre la formación de NH₃ si:

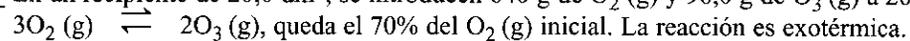
- se elimina H₂.
 - se disminuye la temperatura.
 - se agrega N₂.
- 25_ En un recipiente de 12,0 dm³ se mezclan a una temperatura T, 46,0 g de NO₂(g) con cierta cantidad de N₂O₄ (g). El sistema evoluciona según indica el gráfico, hasta alcanzar el equilibrio representado por:



- Calcular la concentración molar de NO₂ (g) en el equilibrio, a la temperatura T.
- Calcular el valor de K_c a la temperatura T.
- Calcular la presión que ejerce la mezcla en equilibrio a 20°C.
- Si al disminuir la temperatura el valor de K_c aumenta, indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica.



26_ En un recipiente de 20,0 dm³, se introducen 640 g de O₂ (g) y 96,0 g de O₃ (g) a 20°C. Luego de alcanzado el equilibrio:



- Calcular el valor de K_c a 20°C.
- Calcular la presión que soporta el recipiente una vez alcanzado el equilibrio.
- Representar gráficamente la concentración molar de cada sustancia en función del tiempo.
- Indicar qué ocurre con la cantidad de cada sustancia y el valor de K_c si en el equilibrio:
 - se aumenta la temperatura.
 - se disminuye el volumen del recipiente manteniendo la temperatura.

27_ El SO₂, uno de los gases responsables de la lluvia ácida, reacciona con el O₂ para formar SO₃ de acuerdo con la ecuación:



Indicar el efecto (aumento, disminución o ningún cambio) que producirá cada una de las modificaciones del sistema en equilibrio indicadas en la columna de la izquierda, sobre las variables señaladas en las columnas de la derecha. El volumen es constante a menos que se modifique la presión total mecánicamente.

Perturbación	Efecto sobre							
	posición de equilibrio	n(SO ₂)	n(O ₂)	n(SO ₃)	[SO ₂]	[O ₂]	[SO ₃]	K _c
agregado de O ₂								
agregado de SO ₃								
eliminación de SO ₂								
aumento de la presión total								
aumento de T								
disminución de T								
agregado de gas inerte								

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

1_ a) I b) I c) C

3_ 6,25

4_ K_c = 0,16

5_ b) K_c = 4,00

- 6_ 3,20 g
- 8_ b) $K_c = 6,25$
- 9_ b) $K_c = 21,3$
- 10_ 4,40
- 11_ a) $K_c = 24,0$ b) $K_p = 0,560$
- 12_ a) $2,70 \times 10^{-3}$
- 13_ a) 0,0099 M b) 99,0% c) 4,10 atm d) endotérmica
- 14_ a) 0,283 M b) 2,57 M
- 15_ a) 98,0 g b) 0,083 M c) 34,2 atm d) disminuye
- 16_ a) $[H_2] = [I_2] = 0,040$ M; $[HI] = 0,280$ M b) 21,3 atm
- 17_ 37,1%
- 21_ a) 2,00 b) $n(N_2O_4) = 0,520$ y $n(NO_2) = 4,56$ c) $n(N_2O_4) = 1,80$ y $n(NO_2) = 6,00$
- 22_ a) 17712
- 23_ endotérmica
- 25_ a) 0,133 M b) 2,13 c) 3,40 atm d) exotérmica
- 26_ a) 0,262 b) 24,0 atm
- d) i) $n O_2 \uparrow$, $n O_3 \downarrow$, $K_c \uparrow$ ii) $n O_2 \downarrow$, $n O_3 \uparrow$, $K_c =$

13

ÁCIDOS Y BASES

1. **INTRODUCCIÓN**
2. **CONCEPTO DE ÁCIDO Y DE BASE**
 - Teoría ácido-base de Brønsted y Lowry
 - Ejemplos de ácidos y de bases
 - Autoionización del agua
3. **CONCEPTO DE pH**
4. **FUERZA DE ÁCIDOS Y DE BASES**
 - Ácidos fuertes
 - Bases fuertes
 - Ácidos débiles
 - Bases débiles
 - Grado de disociación de ácidos y de bases débiles
 - Fuerza de un ácido y de su base conjugada
 - Comportamiento ácido-base de las sales
5. **SOLUCIONES REGULADORAS**
 - La ecuación buffer
 - Acción reguladora
 - Cómo elegir un sistema buffer

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos el comportamiento de los ácidos y de las bases en solución acuosa.



Cap. 8

Muchas reacciones químicas ocurren en medio acuoso. Las propiedades de las soluciones acuosas dependen esencialmente de las especies predominantes, es decir, de aquellas que se encuentran disueltas en mayor concentración.

La mayoría de las sustancias que se disuelven en agua son iónicas o están constituidas por moléculas polares. Entre ellas, los **ácidos y las bases** resultan de particular importancia, ya que les confieren al medio en que están disueltas características muy importantes para la química y para los sistemas biológicos.

El estudio de las soluciones de ácidos y bases adquiere gran importancia debido a que estas sustancias intervienen en numerosos procesos químicos, tanto industriales como biológicos. Por ejemplo, la vida de los peces y las plantas acuáticas, los contaminantes o la lluvia ácida que tanto daño hacen a nuestro planeta, dependen de la acidez o basicidad de las soluciones. Además, como resultado del metabolismo celular, el cuerpo humano genera una gran cantidad de sustancias ácidas y básicas. Algunas provienen de los alimentos que ingerimos y otras de la oxidación completa de hidratos de carbono, proteínas y grasas.

Los ácidos y las bases han sido objeto de estudio desde hace muchísimos años. A fines del siglo XVIII, Lavoisier sugirió que el elemento oxígeno estaba presente en todos los ácidos y que era el responsable del comportamiento particular de estas sustancias. Pocos años después se comprobó que un compuesto gaseoso formado sólo por cloro e hidrógeno (HCl), disuelto en agua presentaba las mismas características que los ácidos. Así se concluyó que el elemento que estaba presente en todos estos compuestos, en realidad era el hidrógeno. Casi simultáneamente se verificó que tanto los ácidos como las bases conducían la corriente eléctrica, lo cual indicó la presencia de iones.

2. CONCEPTO DE ÁCIDO Y DE BASE

Ácidos

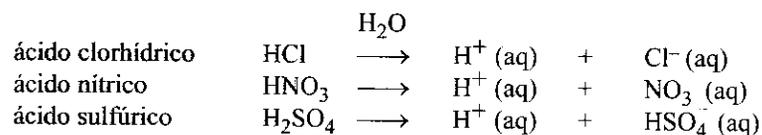
El término ácido proviene del latín y significa agrio. Fue usado hace ya más de dos siglos para denominar un conjunto de sustancias que en solución acuosa exhibían ciertas propiedades, tales como un característico sabor agrio, el colorear de rojo el papel de tornasol azul, y la capacidad de disolver algunos metales, como por ejemplo el cinc, el magnesio y el hierro.

Bases

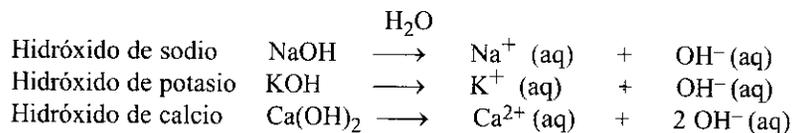
El término base o álcali fue originalmente utilizado para denominar al conjunto de sustancias cuyas soluciones acuosas se caracterizaban por su sabor amargo, el colorear de azul el papel de tornasol rojo, y un tacto resbaladizo y jabonoso en contacto con la piel.

Hubo varias teorías para explicar el comportamiento de estas sustancias en solución, pero recién hacia 1887 el químico sueco **Svante Arrhenius** propuso la primera teoría útil para explicar el comportamiento de los ácidos y las bases. Según esta teoría, un ácido es una sustancia cuyas moléculas tienen por lo menos un átomo de hidrógeno capaz de ionizarse en solución acuosa produciendo un **ion hidrógeno (H^+)** o **protón**. Por ejemplo:

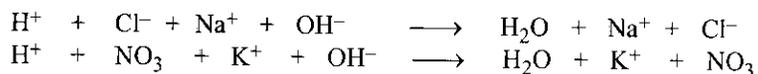
ÁCIDOS Y BASES
DE ARRHENIUS



Según Arrhenius, una base es una sustancia cuya unidad fórmula contiene por lo menos un ion hidróxido y cuando se disuelve en agua produce **iones hidróxido (OH^-)**:



Los ácidos y las bases reaccionan entre sí para formar agua y un compuesto iónico conocido como sal. Esta reacción donde se neutralizan mutuamente sus propiedades se denomina neutralización. Por ejemplo:



Si suprimimos los iones que aparecen en ambos miembros de estas ecuaciones, concluimos que **todas las reacciones de neutralización pueden representarse mediante la ecuación neta:**



Teoría ácido-base de Brönsted y Lowry

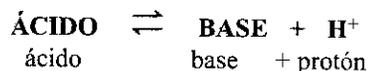
Si bien la teoría de Arrhenius para ácidos y bases representó un buen aporte para el estudio de las soluciones acuosas de ácidos y bases, resultó limitada. Por ejemplo, no explica el carácter ácido de algunas sustancias que no contienen átomos de hidrógeno en su molécula (como por ejemplo el SO_3), ni las propiedades básicas de otras que no tienen el grupo OH^- , como el NH_3 .

En 1923 y en forma independiente, Brönsted y Lowry desarrollaron una nueva teoría ácido-base, más general, basándose en el papel central que juega el protón, de acuerdo con las siguientes definiciones:

Ácido: es toda especie (molécula o ion) capaz de ceder un protón.

Base: es toda especie (molécula o ion) capaz de captar un protón.

Según estas definiciones, un ácido es una especie que cede protones, y una base es una especie que acepta protones, lo que se puede representar por:

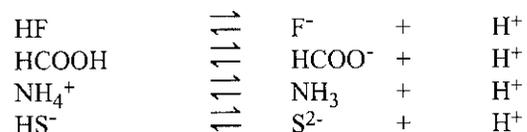


La sal producida en la neutralización consiste en el compuesto formado por el anión y el catión, que puede ser obtenido como sólido por evaporación del agua de la solución.

La ecuación indica que el ácido cuando cede un protón se transforma en una base, la que mediante la ecuación inversa acepta el protón y se convierte nuevamente en el ácido. Por ejemplo:

ácido	base conjugada
NH_4^+	NH_3
HS^-	S^{2-}
H_2S	HS^-
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
HCN	CN^-
CH_3NH_3^+	CH_3NH_2

ácidos y bases conjugados



En estos ejemplos podemos observar que de acuerdo con Brønsted y Lowry, los ácidos o las bases pueden ser moléculas o iones. Cualquier dador de protones (ácido) y la especie generada por la remoción de su protón (base) se denomina un **par ácido/base conjugado**.

Los pares HCl/Cl^- ; $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ y $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ son pares ácido/base conjugados. El ion HCOO^- es la base conjugada del HCOOH , y a su vez, el HCOOH es el ácido conjugado del ion HCOO^- . Como podemos observar, las fórmulas de los pares ácido/base conjugados sólo difieren en un protón.

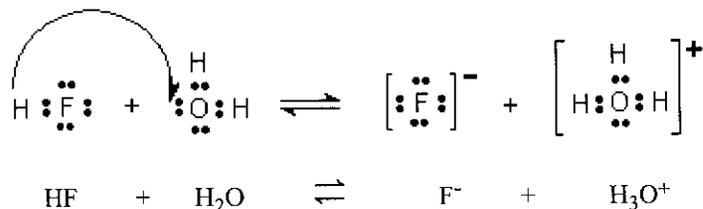
Una reacción ácido-base es la que se produce por la transferencia de un protón (H^+) de una especie química a otra, de modo que la especie que dona el protón es el ácido y la que lo acepta es la base.

El protón (H^+) no se encuentra libre en solución sino que se halla hidratado, es decir rodeado de cierto número de moléculas de agua, y puede simbolizarse como $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Si bien este número (n) de moléculas de agua es incierto, el ion con una sola molécula de agua $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_3\text{O}^+$, denominado **ion oxonio** o **hidronio**, es muy estable y es aceptado como responsable de las propiedades ácidas de una solución.

protón	\oplus	H^+
protón hidratado		$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$
ion oxonio		H_3O^+

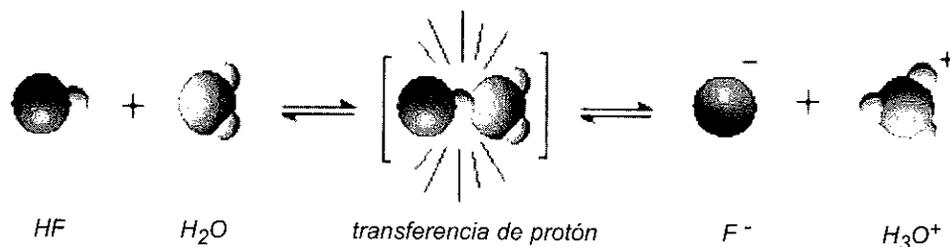
Así como para que un vendedor pueda efectuar una venta es necesario un comprador, para que una sustancia pueda actuar como ácido es necesaria la presencia de una base que acepte el protón y viceversa. Por ejemplo, cuando se disuelve un ácido en agua, se produce una reacción en la que el ácido cede un protón al agua, que actúa como base.

En la reacción del fluoruro de hidrógeno con el agua, una molécula de HF cede un protón a una molécula de H_2O , dando lugar a la formación de un ion oxonio (H_3O^+) y un ion fluoruro (F^-), como podemos observar en la siguiente ecuación mediante las estructuras de Lewis:

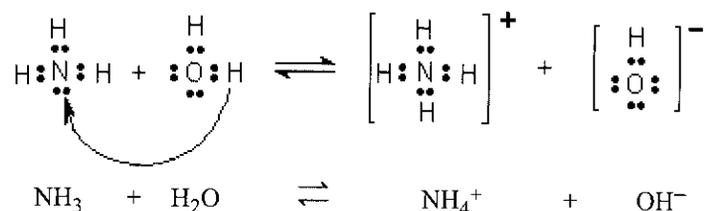


La molécula de HF que cede un protón al H₂O, se comporta como un ácido y el H₂O actúa como una base, pues acepta un protón. En la reacción inversa, el ion oxonio cede un protón al ion F⁻ jugando el papel de ácido, mientras que el ion F⁻ actúa como base. En este caso, el ion oxonio es el ácido conjugado de la base agua y el ion F⁻ es la base conjugada del ácido HF.

Podemos visualizar esta reacción mediante el siguiente modelo a nivel submicroscópico:

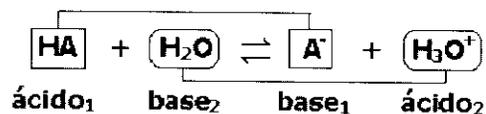


Del mismo modo podemos analizar la reacción de una base como el amoníaco (NH₃) en agua mediante las estructuras de Lewis, según:

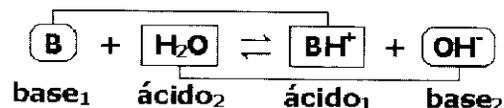


La molécula de NH₃ capta un protón del agua que actúa como ácido, para formar el ion amonio (NH₄⁺) y el ion hidróxido (OH⁻). El ion NH₄⁺ es el ácido conjugado del NH₃ y el ion OH⁻ es la base conjugada del agua.

Un ácido en solución acuosa se caracteriza por ceder un protón al agua, generando iones oxonio, mientras que una base se caracteriza por captar un protón del agua formando iones hidróxido. Para un ácido genérico HA, podemos representar la reacción ácido/base según:



Del mismo modo, para una base cualquiera B, resulta:

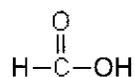
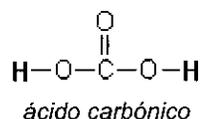
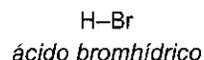


Muchas especies como H₂O, HS⁻ o HPO₄²⁻, tienen la capacidad de donar o aceptar protones, dependiendo de la reacción de la que formen parte. Tales especies se denominan anfóteros.

En las ecuaciones anteriores, ácido₁/base₁ y ácido₂/base₂, son los pares ácido/base conjugados. Las propiedades características de las soluciones ácidas se deben a la presencia de los iones H₃O⁺ y las de las bases a la de los iones OH⁻.

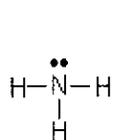
Ejemplos de ácidos y de bases

Los ácidos de Brønsted y Lowry son especies dadoras de protones y por lo menos contienen una unión H-X polar. Pueden clasificarse de la siguiente manera:

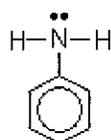


ácido fórmico

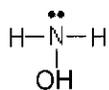
Fórmulas de algunos ácidos



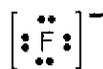
amoníaco



anilina



hidroxilamina



ion fluoruro

Fórmulas de algunas bases

- Ácidos binarios: están formados por moléculas diatómicas que contienen un átomo de hidrógeno unido a un elemento de los grupos 16 o 17. Por ejemplo, los ácidos HCl y HBr son ácidos binarios fuertes mientras que HF, H₂O, H₂S y H₂Se son ácidos binarios débiles, como veremos más adelante.
- Oxoácidos: son ácidos oxigenados de elementos no metálicos. Por ejemplo, el H₂SO₄ y el HNO₃ son oxoácidos fuertes, el HNO₂, el H₂CO₃, y el H₃PO₄ son ejemplos de oxoácidos débiles.
- Ácidos carboxílicos: son ácidos orgánicos cuyo grupo funcional es el carboxilo (-COOH). El ácido fórmico (HCOOH) el acético (CH₃COOH) y el benzoico (C₆H₅COOH) son ejemplos de ácidos carboxílicos.
- Iones ácidos: los ácidos conjugados de las bases débiles son iones protonados que pueden ceder protones en solución. Por ejemplo: H₃O⁺, NH₄⁺, CH₃NH₃⁺, C₆H₅NH₃⁺.

Las bases de Brønsted y Lowry por su parte, son especies aceptores de protones y por consiguiente sus moléculas o iones deben contener por lo menos un par de electrones libres para formar una unión con el protón (H⁺) cedido por el ácido. Esta condición es satisfecha por una amplia variedad de sustancias que pueden ser agrupadas en las siguientes categorías:

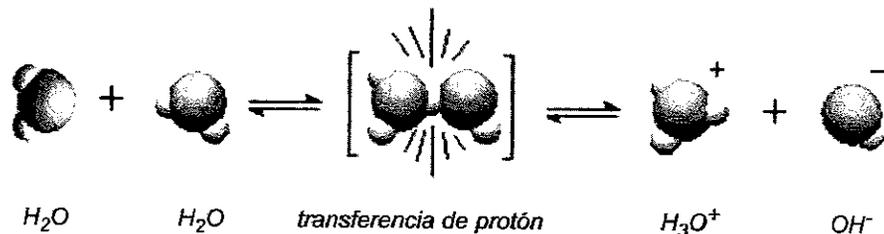
- Agua y ion hidróxido (H₂O y OH⁻): contienen un átomo de oxígeno con pares de electrones libres que pueden unirse a protones.
- Amoníaco y aminas (NH₃, RNH₂): contienen un átomo de nitrógeno con un par de electrones libres, que pueden unirse a un protón.
- Bases conjugadas (F⁻, HCOO⁻, etc.): las bases conjugadas de cualquier ácido débil contienen por lo menos un par de electrones libres, que las hace aceptores de ion hidrógeno.

Autoionización del agua

Dado que trabajamos con soluciones acuosas, es muy importante considerar al agua desde el punto de vista del equilibrio ácido-base. El agua es un anfótero, es decir, puede actuar tanto como ácido o como base. Por esta razón es capaz de ionizarse según:



Esto implica la transferencia de un protón por parte de una molécula de agua, que actúa como ácido, a otra que hace el papel de base, dando lugar a la formación de un ion H_3O^+ y un ion OH^- . Este proceso, conocido como autoionización del agua, puede representarse mediante el siguiente modelo a nivel submicroscópico:



La escasa conducción de la corriente eléctrica por parte del agua nos indica que la autoionización ocurre en muy pequeña proporción. De la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[OH^-] \times [H_3O^+]}{[H_2O]^2} \quad \text{podemos escribir: } K \times [H_2O]^2 = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

Debido a la escasa ionización del agua, la $[H_2O]$ prácticamente no varía y el producto $K \times [H_2O]^2$ tampoco. Por consiguiente, el segundo miembro de la ecuación anterior es constante y se simboliza K_w :

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

K_w se llama constante del producto iónico del agua y su valor a $25^\circ C$ es $1,00 \times 10^{-14}$.

El producto de las concentraciones de los iones oxonio e hidróxido en cualquier solución acuosa diluida a $25^\circ C$, es siempre $1,00 \times 10^{-14}$.

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (1)$$

Si disolvemos un ácido en agua, aumenta la $[H_3O^+]$ y la $[OH^-]$ disminuye; si disolvemos una base en agua aumenta la $[OH^-]$ y la $[H_3O^+]$ disminuye. El producto de ambas concentraciones es constante, en consecuencia, si la $[H_3O^+]$ de una solución es grande, la $[OH^-]$ será pequeña y viceversa.

En virtud de la ecuación de autoionización del agua, las concentraciones de ambos iones en el agua pura son iguales: $[H_3O^+] = [OH^-]$. De (1) es $[H_3O^+]^2 = 1 \times 10^{-14}$ y $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$.

Para soluciones a $25^\circ C$, definimos:

- **Solución neutra:** $[H_3O^+] = [OH^-]$, $[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-7}$
- **Solución ácida:** $[H_3O^+] > [OH^-]$, $[H_3O^+] > 1,00 \times 10^{-7}$
- **Solución básica:** $[H_3O^+] < [OH^-]$, $[H_3O^+] < 1,00 \times 10^{-7}$

Como toda constante de equilibrio, el valor de K_w está afectado fundamentalmente por la temperatura (se incrementa 10 veces entre $0^\circ C$ y $60^\circ C$).

Las concentraciones de las especies encerradas entre corchetes, son concentraciones molares en el equilibrio.

3. CONCEPTO DE pH

La mayor o menor acidez de una solución depende de la concentración de los iones oxonio presentes. A mayor concentración de estos iones más ácida es la solución y viceversa.

Si consideramos soluciones relativamente diluidas (menores o iguales que 1,00 M) la $[H_3O^+]$ puede variar desde 1,00 M, hasta $1,00 \times 10^{-14}$ M, y resulta poco práctico expresar la acidez de una solución en estos términos.

Con el objeto de medir la acidez de una solución de modo más práctico, en 1909 el bioquímico danés S. Sørensen definió el término pH (potencial hidrógeno), como:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

de donde $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$

La primera ecuación indica que a medida que la $[H_3O^+]$ aumenta, el pH de la solución disminuye. Es decir, cuanto más ácida es una solución menor es el valor de su pH.

La escala de pH

Llamamos operador "p" a la notación: $p = -\log$

Puede aplicarse a cualquier variable X, de modo que $pX = -\log X$. Por ejemplo:

- Para una especie de concentración C, es $pC = -\log C$
- Para la constante del producto iónico del agua K_w , es $pK_w = -\log K_w$
- Para la concentración de iones oxonio, es $\text{pH} = -\log [H^+] = -\log [H_3O^+]$
- Para la concentración de iones hidróxido, es $\text{pOH} = -\log [OH^-]$

Si tenemos en cuenta la ecuación del producto iónico del agua:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

y aplicamos logaritmos a ambos miembros obtenemos:

$$\log K_w = \log [H_3O^+] + \log [OH^-], \quad \text{y multiplicando por } -1, \text{ resulta:}$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] + (-\log [OH^-]), \text{ por lo tanto,}$$

$$pK_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

Trabajamos con soluciones relativamente diluidas, cuya $[H_3O^+]$ es menor que 1,00 M. Como el logaritmo de números menores que 1 es negativo, se coloca el signo menos, para obtener valores de pH positivos.

Como a 25°C el valor de K_w es 1×10^{-14} , $pK_w = 14,00$, resulta:

$$pH + pOH = 14,00 \quad (2)$$

Esta ecuación es válida tanto para el agua como para soluciones acuosas diluidas a 25°C, y nos permite establecer la acidez o basicidad de una solución en términos del pH:

Solución	$[H_3O^+]$	pH
neutra	$[H_3O^+] = [OH^-]$	pH = pOH = 7,00
ácida	$[H_3O^+] > [OH^-]$	pH < 7,00
básica	$[H_3O^+] < [OH^-]$	pH > 7,00

$[H_3O^+]$	$[H_3O^+]$	$[H_3O^+]$
$1 \cdot 10^{-5}$	5,00	↓
$1 \cdot 10^{-4}$	4,00	
$1 \cdot 10^{-3}$	3,00	
$1 \cdot 10^{-2}$	2,00	
$1 \cdot 10^{-1}$	1,00	

De esta manera es posible establecer una escala de pH, que para soluciones relativamente diluidas (concentraciones menores o iguales que 1,00 M) a 25°C, se extiende de 0 a 14.

En la Figura 12.1 se muestra esta escala, dividida en dos zonas: una ácida y otra básica que corresponde a valores de pH menores o mayores que 7, respectivamente.

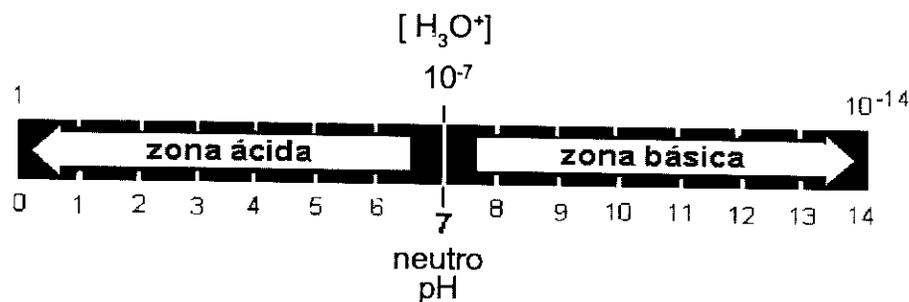


Figura 12.1: Escala pH

Esta escala muestra la acidez o basicidad de una solución en función del pH de la misma. El punto medio de esta escala (pH = 7,00) corresponde a una solución neutra, mientras que valores menores que 7,00 corresponden a una solución ácida y mayores que 7,00 a una solución básica. La ecuación $pH + pOH = 14,00$ permite obtener también una escala para el pOH.

En soluciones neutras la concentración de ambos iones del agua es igual a 10^{-7} M. Si a una solución neutra se le agrega un ácido o una base, la concentración de uno de los iones aumenta y la del otro ion disminuye proporcionalmente de modo que su producto siempre es constante.

pH		pOH
0	ácido de batería	14
1	jugo gástrico	13
2	jugo de limón	12
3	vinagre	11
4	soda vino	10
5	café	9
6	lluvia ácida	8
7	sangre (agua) leche	7
8	agua de mar	6
9	bicarbonato de sodio	5
10	jabones y detergentes	4
11	carbonato de sodio	3
12	limpiador amoniacal	2
13	agua de cal	1
14	soda cáustica	0

4. FUERZA DE ÁCIDOS Y DE BASES

La acidez o basicidad de una solución depende de la concentración de H_3O^+ o de OH^- , que a su vez dependen de la concentración del ácido o de la base disueltos y de la fuerza relativa de los mismos. La fuerza de una serie de ácidos o de bases puede ser comparada analizando sus reacciones con agua, en soluciones de igual concentración molar.

Ácidos fuertes

Los ácidos fuertes son sustancias moleculares que cuando se disuelven en agua se ionizan en forma prácticamente completa, formando el ion H_3O^+ y el anión correspondiente.

En la Tabla 12.1 se muestran algunos de ellos.

Se utiliza una flecha única para indicar que la reacción de ionización de los ácidos fuertes es prácticamente completa.

Ácido	Ecuación de ionización					
clorhídrico	HCl	+	H ₂ O	→	Cl ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺
bromhídrico	HBr	+	H ₂ O	→	Br ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺
iodhídrico	HI	+	H ₂ O	→	I ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺
perclórico	HClO ₄	+	H ₂ O	→	ClO ₄ ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺
sulfúrico	H ₂ SO ₄	+	H ₂ O	→	HSO ₄ ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺
nítrico	HNO ₃	+	H ₂ O	→	NO ₃ ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺

Tabla 12.1: Ácidos fuertes

Cálculo de pH de soluciones de ácidos fuertes

La acidez de una solución depende de la mayor o menor concentración de los iones oxonio en la misma y puede ser expresada en términos de su pH. Para determinar el valor del pH de una solución es necesario conocer la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de la misma. Por ello es importante analizar cuáles son las especies que predominan en cada una de las soluciones cuyos valores de pH queremos calcular.

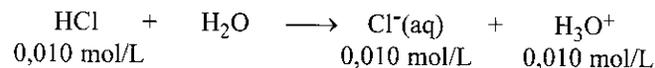
Designaremos con C_a a la concentración molar inicial de un ácido disuelto en agua. Para calcular el pH de soluciones que contienen un ácido fuerte, determinamos la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, teniendo en cuenta que un ácido fuerte disuelto en agua está completamente ionizado.

Ejemplo 12.1

Calcular el valor del pH de una solución de HCl 0,010 M.

Resolución

Planteamos la ecuación de ionización del ácido en agua según:



La estequiometría de esta ecuación indica que cada mol de ácido disuelto, produce 1 mol de iones Cl^- y 1 mol de iones H_3O^+ . Por consiguiente 0,010 mol/L de HCl forman 0,010 mol/L de iones H_3O^+ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0100 \text{ M} = \text{Ca} \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,010 = 2,00$$

$$\text{pH} = 2,00$$

En general, este procedimiento es válido para soluciones relativamente concentradas, ya que la contribución de los iones H_3O^+ aportada por la ionización del agua es tan pequeña que es despreciable frente a la del ácido.

Podemos generalizar el resultado obtenido en este ejemplo, para una solución de un ácido monoprotónico fuerte cualquiera HA de concentración inicial $\text{Ca} > 1 \times 10^{-6}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Ca} \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log \text{Ca}$$

Bases fuertes

Las bases fuertes son compuestos cristalinos sólidos que contienen iones hidróxido y cuando se disuelven en agua se disocian totalmente. En la Tabla 12.2 mostramos algunas bases fuertes.

Base	Ecuación de disociación
hidróxido de litio	$\text{LiOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
hidróxido de sodio	$\text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
hidróxido de potasio	$\text{KOH}(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
hidróxido de calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
hidróxido de bario	$\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

Tabla 12.2: Bases fuertes

Si la solución es muy diluida ($\text{Ca} < 1 \times 10^{-6} \text{ M}$), para calcular su pH debe tenerse en cuenta la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proveniente de la ionización del agua, que no puede despreciarse.

Se utiliza una flecha única para indicar que la reacción de disociación de las bases fuertes es completa, suponemos que se disocian en agua.

Cálculo de pH de soluciones de bases fuertes

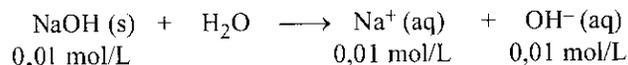
Para calcular el pH de una solución de una base fuerte, consideramos que está completamente disociada en sus iones.

Ejemplo 12.2

Calcular el pH de una solución de NaOH 0,010 M.

Resolución

Si la solución es muy diluida ($C_b < 1 \times 10^{-6} \text{ M}$), para calcular su pH debe tenerse en cuenta la $[\text{OH}^-]$ aportada por la ionización del H_2O .



Es decir, que 0,010 mol/L de NaOH produce 0,010 mol/L de iones OH^- por lo cual luego de la disociación es $[\text{OH}^-] = 0,010 \text{ M}$. Si consideramos que la $[\text{OH}^-]$ aportada por el agua es despreciable, tenemos:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,010 = 2,00 \quad \text{y} \quad \text{de (2) es } \text{pH} = 14,00 - 2,00 = 12,00.$$

$$\text{pH} = 12,00$$

Generalizando este resultado, para una base monobásica fuerte B de concentración molar inicial $C_b > 10^{-6} \text{ M}$, es:

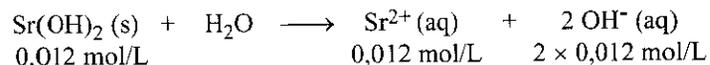
$$[\text{OH}^-] = C_b \quad \text{y} \quad \text{pOH} = -\log C_b$$

Ejemplo 12.3

Calcular el pH de una solución de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 0,012 M.

Resolución

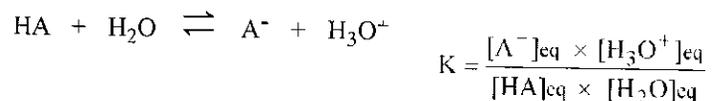
El $\text{Sr}(\text{OH})_2$ es una base dibásica fuerte, que en solución acuosa se disocia completamente formando dos iones OH^- por unidad fórmula, según:



Por lo tanto, luego de la disociación es $[\text{OH}^-] = 2 \times 0,012 \text{ M} = 0,024 \text{ M}$, $\text{pOH} = -\log 0,024 = 1,62$ y **pH = 12,38**.

Ácidos débiles

Los ácidos débiles son sustancias moleculares que cuando se disuelven en agua se ionizan parcialmente. La fuerza de un ácido débil HA puede medirse cuantitativamente a través del valor de la constante de equilibrio para su reacción en medio acuoso:



Como trabajamos con soluciones diluidas y además el ácido HA se ioniza en pequeña proporción, hay pocas moléculas de agua que reaccionan. En consecuencia, la concentración de agua permanece prácticamente constante. Luego escribimos:

$$K \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Donde $K \times [\text{H}_2\text{O}]$ es una nueva constante conocida como **constante de acidez del ácido** y que simbolizamos K_a , cuya expresión es:

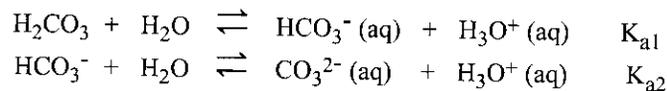
$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Cuanto mayor es el valor de la constante de acidez (K_a) de un ácido, mayor será la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ formados en una solución de concentración dada.

La constante de acidez K_a es una medida de la fuerza del ácido; cuanto más fuerte es un ácido mayor será la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que produce en solución y menor la $[\text{HA}]$ sin disociar, y por consiguiente mayor será el valor de su K_a .

Los ácidos que son capaces de ceder únicamente un protón se denominan monopróticos, y los que pueden ceder más de uno son llamados genéricamente polipróticos. Para estos últimos, la cesión de protones al agua ocurre en etapas y se define una constante ácida para cada ionización.

Por ejemplo, para el ácido carbónico (H_2CO_3) que es un ácido diprótico, la primera constante (K_{a1}) corresponde a la ionización del H_2CO_3 y la segunda (K_{a2}) a la ionización del HCO_3^- :



En la Tabla 12.3 se muestra una serie de ácidos débiles ordenados según sus valores decrecientes de K_a (crecientes de $\text{p}K_a$), en solución acuosa a 25°C .

Las concentraciones que figuran en la expresión de las constantes de equilibrio, son molares y de equilibrio. De aquí en adelante no se indicarán con el subíndice eq.

El H_2SO_4 es un ácido fuerte en su primera ionización y débil en la segunda.

Acido	Ecuación ácido - base					K_a	pK_a		
	ácido ₁	+	base ₂	base ₁	+			ácido ₂	
dicloroacético	$Cl_2CHCOOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	Cl_2CHCOO^-	+	H_3O^+	$5,00 \times 10^{-2}$	1,30
pirúvico	$C_2H_3OCCOOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_2H_3OCCOO^-$	+	H_3O^+	$2,80 \times 10^{-3}$	2,55
salicílico	$C_6H_4OHCOOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_6H_4OHCOO^-$	+	H_3O^+	$1,07 \times 10^{-3}$	2,97
láctico	$C_2H_4OHCOOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_2H_4OHCOO^-$	+	H_3O^+	$8,40 \times 10^{-4}$	3,08
fluorhídrico	HF	+	H_2O	\rightleftharpoons	F^-	+	H_3O^+	$6,31 \times 10^{-4}$	3,20
nitroso	HNO_2	+	H_2O	\rightleftharpoons	NO_2^-	+	H_3O^+	$5,10 \times 10^{-4}$	3,29
fórmico	$HCOOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$HCOO^-$	+	H_3O^+	$1,70 \times 10^{-4}$	3,77
ascórbico	$C_5H_7O_4COOH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_5H_7O_4COO^-$	+	H_3O^+	$7,94 \times 10^{-5}$	4,10
benzoico	C_6H_5COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_6H_5COO^-$	+	H_3O^+	$6,31 \times 10^{-5}$	4,20
acético	CH_3COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H_3O^+	$1,82 \times 10^{-5}$	4,74
propiónico	CH_3CH_2COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	$CH_3CH_2COO^-$	+	H_3O^+	$1,40 \times 10^{-5}$	4,85
carbónico	H_2CO_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	HCO_3^-	+	H_3O^+	$4,47 \times 10^{-7}$	6,35
sulfhídrico	H_2S	+	H_2O	\rightleftharpoons	HS^-	+	H_3O^+	$9,12 \times 10^{-8}$	7,04
ion dihidrógenofosfato	$H_2PO_4^-$	+	H_2O	\rightleftharpoons	HPO_4^{2-}	+	H_3O^+	$6,20 \times 10^{-8}$	7,21
hipocloroso	$HClO$	+	H_2O	\rightleftharpoons	ClO^-	+	H_3O^+	$3,10 \times 10^{-8}$	7,51
hipobromoso	$HBrO$	+	H_2O	\rightleftharpoons	BrO^-	+	H_3O^+	$2,50 \times 10^{-9}$	8,60
ion amonio	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_3O^+	$5,50 \times 10^{-10}$	9,26
cianhídrico	HCN	+	H_2O	\rightleftharpoons	CN^-	+	H_3O^+	$4,80 \times 10^{-10}$	9,32
fenol	C_6H_5OH	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_6H_5O^-$	+	H_3O^+	$1,05 \times 10^{-10}$	9,98
hipoiodoso	HIO	+	H_2O	\rightleftharpoons	IO^-	+	H_3O^+	$3,98 \times 10^{-11}$	10,4
ion hidrógenosulfuro	HS^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	S^{2-}	+	H_3O^+	$1,28 \times 10^{-13}$	12,9

Tabla 12.3: Ácidos débiles

Es importante analizar la magnitud de los valores de K_a para los ácidos más comunes. Como se puede apreciar, los valores son pequeños, aproximadamente entre 10^{-2} y 10^{-13} . Esto significa, como hemos dicho anteriormente, que la mayoría de los ácidos débiles se ionizan relativamente poco en solución acuosa. Los ácidos fuertes, como hemos puntualizado, se disocian en forma prácticamente total, lo que indica que el equilibrio está casi totalmente desplazado hacia la derecha.

Cálculo de pH de soluciones de ácidos débiles

Los ácidos débiles se ionizan sólo parcialmente en agua y la extensión en que esto ocurre depende del valor de sus constantes de equilibrio y de sus concentraciones iniciales. Para calcular la $[H_3O^+]$ o la $[OH^-]$ en soluciones que contengan un ácido débil, es necesario tener en cuenta el equilibrio de ionización del ácido en agua.

Ejemplo 12.4

Calcular el pH de una solución 1,00 M de ácido acético (CH_3COOH , que abreviaremos como HAc) a $25^\circ C$, cuya $K_a = 1,82 \times 10^{-5}$.

Resolución

La ecuación que representa el equilibrio correspondiente a la ionización del ácido es:



Y el equilibrio de ionización del agua es:



Como ocurre en la mayoría de las soluciones de ácidos débiles, $K_a \gg K_w$, por consiguiente asumiremos que la $[H_3O^+]$ aportada por el agua es despreciable frente a la provista por la ionización del ácido.

Si la concentración inicial del ácido es $C_a = 1,00$ M y x es la concentración molar de ácido que se ioniza luego de alcanzar el equilibrio, planteamos:

Ecuación	HAc	+	H ₂ O	⇌	Ac ⁻	+	H ₃ O ⁺
concentraciones iniciales (M)	1,00				0		~0
concentraciones de equilibrio (M)	1,00 - x				x		x

donde $(1,00 - x)$ es la concentración molar en el equilibrio de la especie HAc y x es la concentración de iones Ac^- y de iones H_3O^+ en el equilibrio, siendo $0 < x < C_a$

En solventes distintos del agua puede determinarse la K_a de ácidos fuertes y su fuerza relativa.

Algunos tipos de problemas que involucran ácidos y bases débiles, son:

- Cálculo de pH en ácidos y bases débiles.
- Cálculo de constantes de acidez y de basicidad.
- Cálculo de concentraciones en el equilibrio.
- Cálculo de concentraciones iniciales.

$$K_a = \frac{x^2}{Ca - x} \quad (3)$$

Ecuación que vincula $x = [H_3O^+]_{eq}$ con el valor de la constante de acidez y la concentración inicial Ca , de cualquier ácido monoprótico débil y que conduce a la ecuación de segundo grado en x :

$$x^2 + K_a x - K_a Ca = 0$$

La resolución de esta ecuación, en la que no utilizamos el signo menos delante de la raíz cuadrada porque da resultado negativo, es:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a Ca}}{2} \quad (4)$$

Si ahora analizamos la ecuación (3): $K_a = \frac{x^2}{Ca - x}$, en la que en nuestro ejemplo es

$x = 4,26 \times 10^{-3}$ M y $Ca = 1,00$ M, como x es mucho menor que Ca , puede despreciarse el valor de x frente al de Ca , ya que: $Ca - x \cong Ca$. Podemos plantear la ecuación aproximada:

$$K_a = \frac{x_{apr}^2}{Ca}, \text{ cuya solución es: } x_{apr} = \sqrt{K_a \times Ca} \quad (5)$$

Reemplazando en esta ecuación los valores numéricos obtenemos:

$$x_{apr} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \times 1,00} = 4,27 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Es decir, $x = [H_3O^+] = 4,27 \times 10^{-3}$ y **pH = 2,37**, que es el mismo resultado que se obtiene por la resolución de la ecuación cuadrática.

La ecuación (5), que permite calcular aproximadamente la $[H_3O^+]$ de una solución, es válida siempre y cuando sea posible despreciar el valor de x frente al de Ca . Esto ocurre cuando el valor de x es pequeño y el de Ca relativamente grande, lo cual restringe el uso de este método.

La ecuación aproximada (5) para el cálculo de $x=[H_3O^+]$ nos muestra con claridad que la acidez de una solución de un ácido débil aumenta con la fuerza del ácido (K_a) y además con su concentración inicial. Una solución de un ácido fuerte puede ser menos ácida que otra de un ácido débil si la concentración de éste es mucho mayor que la del ácido fuerte.

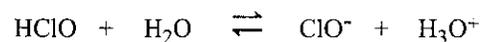
Ejemplo 12.5

Una solución de ácido hipocloroso (HClO) $1,00 \times 10^{-3}$ M a 25°C , cuyo valor de K_a es $3,10 \times 10^{-8}$, tiene un $\text{pH}=5,25$.

- Calcular la concentración molar del HClO en el equilibrio.
- Indicar qué efecto produce sobre el pH el agregado de una pequeña cantidad de la sal NaClO a la solución.

Resolución

a) La ecuación que representa la ionización del ácido es:



En este ejemplo, $C_a = 1,00 \times 10^{-3}$ M = 0,001M.

Ecuación	HClO	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	ClO ⁻	+	H ₃ O ⁺
concentraciones iniciales	0,001				0		~0
concentraciones de equilibrio	0,001 - x				x		x

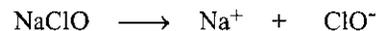
Como la [HClO] en el equilibrio es $C_a - x$, debemos calcular el valor de x sustituyendo en la ecuación (4), los valores numéricos:

$$x = \frac{-3,10 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(3,10 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \times 3,10 \cdot 10^{-8} \times 0,001}}{2} = 5,58 \times 10^{-6}$$

Por lo tanto $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,58 \times 10^{-6}$ y $C_a - x = (0,001 - 5,58 \times 10^{-6})$ M

$$[\text{HClO}] = 9,94 \times 10^{-3} \text{ M} \cong \mathbf{0,001 \text{ M}}$$

b) El NaClO es una sal que se disocia totalmente según:



El ClO^- formado influye sobre la ionización del ácido, desplazando el equilibrio hacia la izquierda. Por lo tanto, la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ disminuye y el pH aumenta.

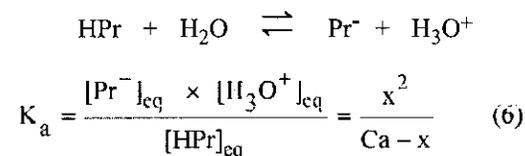
La concentración de ácido HClO en el equilibrio es prácticamente igual a la concentración inicial. Esto nos indica que el ácido hipocloroso se ioniza en muy pequeña proporción.

Ejemplo 12.6

Se tiene una solución de ácido propanoico (que simbolizaremos HPr) $7,08 \times 10^{-3}$ M cuyo pH es 3,51. Calcular el valor de pK_a .

Resolución

Planteamos el equilibrio de ionización del ácido y la expresión de K_a :



donde $\text{Ca} = 7,08 \times 10^{-3}$ M y $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Pr}^-]_{\text{eq}}$

Como $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ y por lo tanto:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,51} = 3,09 \times 10^{-4}$$

Reemplazando en (6) por estos valores obtenemos:

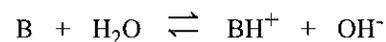
$$K_a = \frac{(3,09 \times 10^{-4})^2}{7,08 \times 10^{-3} - 3,09 \times 10^{-4}} = 1,41 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a = 4,85$$

$$pK_a = 4,85$$

Bases débiles

Las bases débiles se ionizan en forma parcial. Para una base débil genérica B, la ecuación que representa la reacción ácido-base es:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Donde K_b es la constante de basicidad de la base. Cuanto mayor es el valor de la constante de basicidad (K_b) de una base, mayor es la concentración de iones hidróxido formados en una solución de concentración dada y más fuerte es la base.

En la Tabla 12.4 se muestra una serie de bases débiles colocadas en orden decreciente de sus valores de K_b (crecientes de pK_b), a 25°C en solución acuosa.

Base	Ecuación ácido - base					K_b	pK_b		
	Base ₁	+	ácido ₂	\rightleftharpoons	ácido ₁			+	base ₂
ion fosfato	PO_4^{3-}	-	H_2O	\rightleftharpoons	HPO_4^{2-}	+	OH^-	$3,16 \times 10^{-2}$	1,50
dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$(C_2H_5)_2NH_2$	+	OH^-	$9,55 \times 10^{-4}$	3,02
dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$(CH_3)_2NH_2^+$	+	OH^-	$7,40 \times 10^{-4}$	3,13
etilamina	$C_2H_5NH_2$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_2H_5NH_3^+$	+	OH^-	$4,68 \times 10^{-4}$	3,33
metilamina	CH_3NH_2	+	H_2O	\rightleftharpoons	$CH_3NH_3^+$	+	OH^-	$4,20 \times 10^{-4}$	3,38
propilamina	$C_3H_7NH_2$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_3H_7NH_3^+$	+	OH^-	$3,80 \times 10^{-4}$	3,42
ion carbonato	CO_3^{2-}	+	H_2O	\rightleftharpoons	HCO_3^-	+	OH^-	$2,10 \times 10^{-4}$	3,68
trimetilamina	$(CH_3)_3N$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$(CH_3)_3NH$	+	OH^-	$7,40 \times 10^{-5}$	4,13
ion cianuro	CN^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HCN	+	OH^-	$2,08 \times 10^{-5}$	4,68
amoníaco	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-	$1,82 \times 10^{-5}$	4,74
hidracina	H_2NNH_2	+	H_2O	\rightleftharpoons	$H_2NNH_3^+$	+	OH^-	$3,02 \times 10^{-6}$	5,52
hidroxilamina	$HONH_2$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$HONH_3^+$	+	OH^-	$6,60 \times 10^{-9}$	8,18
piridina	C_5H_5N	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_5H_5NH^+$	+	OH^-	$2,00 \times 10^{-9}$	8,70
ion acetato	CH_3COO^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	OH^-	$5,50 \times 10^{-10}$	9,26
anilina	$C_6H_5NH_2$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$C_6H_5NH_3^+$	+	OH^-	$4,20 \times 10^{-10}$	9,38
ion fluoruro	F^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HF	+	OH^-	$1,58 \times 10^{-11}$	10,8
ion sulfato	SO_4^{2-}	+	H_2O	\rightleftharpoons	HSO_4^-	+	OH^-	$7,94 \times 10^{-13}$	12,1

Tabla 12.4: Bases débiles

Puede apreciarse que la magnitud de los valores de K_b es pequeña, o sea que, análogamente a lo que ocurre con los ácidos débiles, también se verifica que las bases débiles se ionizan relativamente poco en solución acuosa.

Cálculo de pH de soluciones de bases débiles

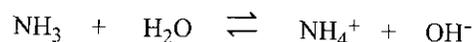
Para calcular el valor del pH de una solución que contiene una base débil podemos efectuar un tratamiento similar al de los ácidos débiles. En este caso debemos tener en cuenta que la variable a determinar es $[\text{OH}^-]$, lo que nos permitirá calcular el pOH, y de ahí el valor del pH.

Ejemplo 12.7

Calcular el pH de una solución de amoníaco (NH_3) 0,100 M, cuya $K_b = 1,82 \times 10^{-5}$.

Resolución

El equilibrio de ionización de la base (NH_3) en agua es:



Si la concentración inicial de la base es $C_b = 0,100$ M y $x = [\text{OH}^-]$ indica la concentración molar de base que se ioniza luego de alcanzar el equilibrio, planteamos:

Ecuación	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
concentraciones iniciales	C_b				0		~ 0
concentraciones de equilibrio	$C_b - x$				x		x

La constante de equilibrio es $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{C_b - x}$

$$K_b = \frac{x^2}{C_b - x}$$

Esta ecuación vincula $x = [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ con el valor de la constante de basicidad K_b y la concentración inicial C_b , de cualquier base monobásica débil.

Para hallar el valor de x debemos resolver la ecuación de segundo grado:

$$K_b C_b - K_b x = x^2, \quad \text{o sea: } x^2 + K_b x - K_b C_b = 0$$

Luego $x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 K_b C_b}}{2}$ sustituyendo:

$$x = \frac{-1,82 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,82 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 1,82 \cdot 10^{-5} \times 0,100}}{2} = 1,34 \times 10^{-3}$$

No ponemos el signo menos delante de la raíz, porque conduce a un valor negativo.

Por lo tanto $x = [\text{OH}^-] = 1,34 \times 10^{-3}$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,34 \times 10^{-3}) = 2,87$$

Como $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$

$$\text{pH} = 14,00 - 2,87 = \mathbf{11,13}$$

El valor de pH obtenido es mayor que 7 como corresponde a una solución básica.

Ejemplo 12.8

Se tiene una solución de propilamina ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$) de $\text{pH} = 12,10$. Calcular la molaridad de la solución.

Resolución

En la tabla 12.4 encontramos que la propilamina es una base débil cuyo valor de K_b es $3,80 \times 10^{-4}$. La molaridad de la solución de propilamina es la concentración inicial de la base (C_b), que es nuestra incógnita.

Nuevamente planteamos:

Ecuación	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$
concentraciones iniciales	$C_b \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad \sim 0$
concentraciones de equilibrio	$C_b - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$

$$\text{La constante de equilibrio es: } K_b = \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2]} = \frac{x^2}{C_b - x} \quad (7)$$

Donde $x = [\text{OH}^-]$ en equilibrio y C_b es la concentración inicial de propilamina que debemos calcular.

La $[\text{OH}^-]$ en equilibrio, se calcula a partir del pOH:

$$\text{pOH} = 14,00 - \text{pH} = 14,00 - 12,10 = 1,90. \text{ Por lo tanto:}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-1,90} = 0,01259 \text{ M}$$

Si despejamos C_b de la ecuación (7), obtenemos:

$$C_b - x = \frac{x^2}{K_b} \quad \text{y} \quad C_b = \frac{x^2}{K_b} + x$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[B] = C_b - \alpha C_b = C_b (1 - \alpha) \quad [BH^+] = [OH^-] = \alpha C_b$$

Si sustituimos en la expresión de la constante de basicidad obtenemos:

$$K_b = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha} \quad (11)$$

Ejemplo 12.9

Se dispone de una solución de ácido acético (CH_3-COOH , $pK_a = 4,74$) $5,00 \times 10^{-2}$ M. Calcular:

- el grado de disociación.
- el grado de disociación que resulta de diluir 10 veces la solución original. Comparar con el valor obtenido en a).
- el pH de la solución diluida.

Resolución

a) Como es una solución de un ácido débil, para calcular el valor de α aplicamos la ecuación (9):

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2C_a}$$

Donde $K_a = 10^{-4,74} = 1,82 \times 10^{-5}$ y $C_a = 5,00 \times 10^{-2}$ M

Reemplazando obtenemos:

$$\alpha = \frac{-1,82 \times 10^{-5} + \sqrt{(1,82 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,82 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-2}}}{2 \times 5 \times 10^{-2}} = 1,89 \times 10^{-2}$$

$$\alpha = 1,89 \times 10^{-2}$$

b) Diluir 10 veces la solución significa que la concentración final del ácido será:

$$C_{af} = C_{ai}/10 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ M}/10 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Si ahora aplicamos la ecuación (9) y sustituimos obtenemos:

$$\alpha = \frac{-1,82 \times 10^{-5} + \sqrt{(1,82 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,82 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-3}}}{2 \times 5 \times 10^{-3}} = 5,85 \times 10^{-2}$$

$$\alpha = 5,85 \times 10^{-2}$$

Como podemos observar, el valor de α de la solución más diluida es mayor que el de la solución inicial ($5,85 \times 10^{-2} > 1,89 \times 10^{-2}$), lo que indica que α aumenta con la dilución de la solución.

El valor de α aumenta cuando se diluye la solución.

c) Para calcular el pH previamente debemos conocer la $[H_3O^+]$:
 $[H_3O^+] = \alpha C_a = 5,85 \times 10^{-2} \times 5,00 \times 10^{-3} = 2,925 \times 10^{-4}$
 $pH = -\log(2,925 \times 10^{-4}) = 3,53$
pH = 3,53

Ejemplo 12.10

Se dispone de una solución de metilamina (CH_3NH_2) $5,00 \times 10^{-3}$ M, que está disociada un 25 %. Calcular:

- el pK_b de la metilamina.
- el pH de la solución.

Resolución

a) Para calcular pK_b primero debemos calcular K_b en función de α . Como es una solución de una base débil, aplicamos la ecuación (11):

$$K_b = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$

Donde $\alpha = 25/100 = 0,25$ y $C_b = 5,00 \times 10^{-3}$ M. Si reemplazamos en la ecuación anterior obtenemos:

$$K_b = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha} = \frac{0,25^2 \times 5,00 \times 10^{-3}}{1 - 0,25} = 4,17 \times 10^{-4} \text{ y } pK_b = -\log 4,17 \times 10^{-4}$$

$$pK_b = 3,38$$

b) Como se trata de una base débil, primero debemos calcular la $[OH^-]$, luego el pOH y finalmente el pH.

$$[OH^-] = \alpha C_b = 0,25 \times 5,00 \times 10^{-3} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ y } pOH = 2,90, \text{ de donde:}$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 2,90 = 11,10$$

$$pH = 11,10$$

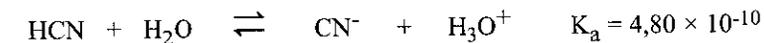
Fuerza de un ácido y de su base conjugada

Comparemos las fuerzas relativas de dos ácidos débiles como el HF y el HCN, mediante el valor de sus constantes de acidez:

Ionización del HF:



Ionización del HCN:

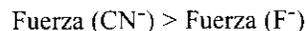


Los iones F^- y CN^- son las bases conjugadas del HF y del HCN respectivamente.

Como $K_a(\text{HF}) \gg K_a(\text{HCN})$, el HF tiene mayor tendencia a ceder protones al agua que el HCN y por lo tanto el HF es un ácido más fuerte que el HCN:

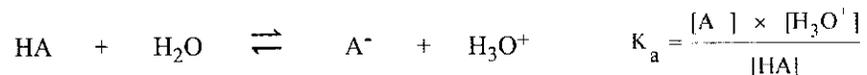


Cuanto mayor es la tendencia de un ácido a desprenderse de un protón y formar su base conjugada, menor será la tendencia de ésta para captarlo y la base será más débil. Podemos decir entonces que el ion CN^- es una base más fuerte que el ion F^- :



Concluimos que cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y viceversa. Estos hechos pueden expresarse cuantitativamente en función de las constantes de acidez (K_a) de un ácido genérico HA y de basicidad (K_b) de su base conjugada A^- , de la siguiente manera:

Consideremos una solución acuosa del ácido débil HA, cuya base conjugada es A^- , en la que ocurren simultáneamente los equilibrios:



Si efectuamos el producto de las constantes de las dos primeras ecuaciones:

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

Es decir: $K_a \times K_b = K_w$ (12)

Esta expresión indica que las constantes de acidez y basicidad de un par ácido/base conjugado son inversamente proporcionales. La fuerza del ácido y la de su base conjugada están en relación inversa ($K_a = K_w/K_b$). Es decir, cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y viceversa.

Si aplicamos logaritmos a ambos miembros de la ecuación (12):

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

Para un ácido fuerte como el HCl, que se ioniza casi completamente en agua, su base conjugada Cl^- , es tan débil que prácticamente no tiene comportamiento básico en agua.

Multiplicando por (-1) ambos miembros, obtenemos:

$$-\log K_a + (-\log K_b) = -\log K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

Como a 25°C es $pK_w = 14,00$ resulta:

$$pK_a + pK_b = 14,00 \quad (13)$$

Esta igualdad nos permite obtener fácilmente el valor a 25°C del pK_a de un ácido, conocido el del pK_b de su base conjugada y viceversa.

Ejemplo 12.11

La piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) es una base débil cuya $K_b = 2,00 \times 10^{-9}$. Calcular el valor de pK_a para su ácido conjugado.

Resolución

De la ecuación (13) es $pK_a = 14,00 - pK_b$

Como $pK_b = -\log K_b = -\log 2,00 \times 10^{-9} = 8,70$ y $pK_a = 14,00 - 8,70 = 5,30$

$$\mathbf{pK_a = 5,30}$$

En la Tabla 12.6 se presentan los valores de pK_a para algunos ácidos y de pK_b de sus respectivas bases conjugadas, en orden decreciente de fuerza ácida.

Ácido	pKa	Base conjugada	pKb
C ₂ H ₃ OCOOH	2,55	C ₂ H ₃ OCOO ⁻	11,45
HF	3,20	F ⁻	10,8
C ₆ H ₅ COOH	4,20	C ₆ H ₅ COO ⁻	9,80
CH ₃ COOH	4,74	CH ₃ COO ⁻	9,26
CH ₃ CH ₂ COOH	4,85	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	9,15
H ₂ CO ₃	6,35	HCO ₃ ⁻	7,65
H ₂ S	7,04	HS ⁻	6,96
HClO	7,51	ClO ⁻	6,49
NH ₄ ⁺	9,26	NH ₃	4,74
HCN	9,32	CN ⁻	4,68
HCO ₃ ⁻	10,3	CO ₃ ²⁻	3,70

Tabla 12.6: Valores de pK_a y pK_b de ácidos y sus bases conjugadas

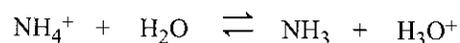
Comportamiento ácido-base de las sales

Hemos visto que los ácidos, las bases o las sales cuando se disuelven en agua se disocian produciendo iones.

La disolución de un ácido produce iones oxonio (H₃O⁺) y la solución es ácida, mientras que una base genera iones hidróxido (OH⁻) y la solución es básica.

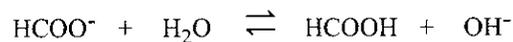
Si el soluto disuelto es una sal, la acidez o basicidad de la solución resultante dependerá de la interacción con el agua de los iones que la sal produce. En consecuencia el comportamiento ácido-base de las soluciones salinas depende de los cationes y aniones presentes.

- Los cationes que son ácidos conjugados de bases débiles como NH₄⁺ o CH₃NH₃⁺, tienen carácter ácido ya que pueden ceder un protón al agua. Por ejemplo:



- Los cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos como Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, que provienen de bases fuertes, prácticamente no reaccionan con el agua y por lo tanto, desde el punto de vista ácido-base, son neutros.

- Los aniones que provienen de la ionización de un ácido débil como, F^- , NO_2^- , $HCOO^-$ o CO_3^{2-} se comportan como bases ya que pueden captar protones del agua y formar iones OH^- . Por ejemplo:



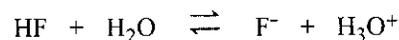
- Los aniones que son bases conjugadas de un ácido fuerte, como Cl^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , Br^- , son bases tan débiles que prácticamente no captan protones del agua y en consecuencia, desde el punto de vista ácido-base, son neutros.

Cuando se disuelve una sal en agua se disocia en iones cuya interacción con el agua permite establecer la acidez o basicidad de la solución.

- Si la sal está constituida por un catión y un anión neutros, como $NaCl$ o $KClO_4$, la solución resultante es neutra y su pH es prácticamente igual a 7.
- Si la sal está constituida por un catión ácido y un anión neutro como NH_4Cl o CH_3NH_3Cl , la solución resultante es ácida y su pH es menor que 7.
- Si la sal está formada por un catión neutro y un anión básico como NaF o $NaNO_2$, produce una solución alcalina cuyo pH es mayor que 7.
- Cuando la sal está compuesta por un catión ácido y un anión básico, como el NH_4CN o NH_4Ac , la solución puede ser ácida, básica o neutra, según la fuerza ácida del catión y la fuerza básica del anión. Es decir, la acidez o basicidad de la solución depende de los valores relativos de K_a y K_b del catión y del anión respectivamente. Por ejemplo, la solución de NH_4CN origina los iones NH_4^+ cuya K_a es $5,50 \times 10^{-10}$ y CN^- cuya K_b es $2,08 \times 10^{-5}$. Como $K_b (CN^-) > K_a (NH_4^+)$, la solución de NH_4CN es básica y su pH mayor que 7.

5. SOLUCIONES REGULADORAS

Consideremos una solución acuosa de ácido fluorhídrico HF. Como es un ácido débil, cuando se disuelve en agua se ioniza alcanzando el equilibrio:



El HF se ioniza en pequeña proporción, por lo que el ion F^- formado, que es su base conjugada, se halla en muy baja concentración. La especie predominante correspondiente al soluto disuelto es el HF sin disociar.

Si agregamos a la solución la sal sódica de su base conjugada (NaF), ésta se disocia completamente formando la base conjugada F^- , según:



El sistema ahora formado tiene como especies predominantes el ácido HF, el ion F^- , que constituyen el par ácido/base conjugado HF/F^- , y el ion Na^+ proveniente de la disociación de la sal. Tanto el HF como el ion F^- , están ahora en concentraciones apreciables y la solución formada tiene la propiedad de regular el pH.

Para comprender qué significa que una solución sea reguladora, consideremos que disponemos de un litro de distintas soluciones a cada una de las cuales le agregamos un milimol ($1,00 \times 10^{-3}$ mol) de hidróxido de sodio. En el cuadro siguiente mostramos el efecto que produce este agregado, sobre el pH de cada una de las tres soluciones que figuran en la primera columna.

	Solución (1 L)	Concentraciones iniciales	Agregado de NaOH	pH inicial	pH final	ΔpH
1	HCl	Ca = 0,001 M	$1,00 \times 10^{-3}$ mol	3,00	7,00	4,00
2	HF/F ⁻	Ca = 0,10 M Cb = 0,10 M	$1,00 \times 10^{-3}$ mol	3,20	3,21	0,01
3	HF/F ⁻	Ca = 0,005 M Cb = 0,005 M	$1,00 \times 10^{-3}$ mol	3,20	3,38	0,18

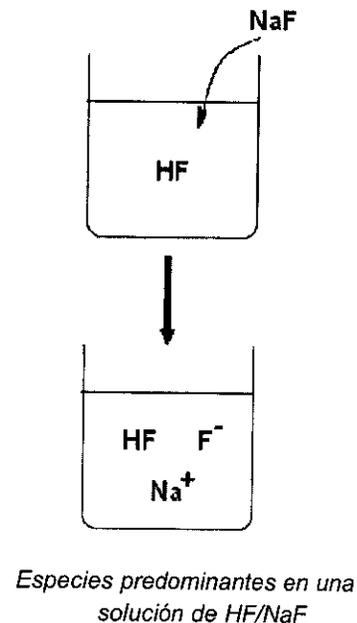
Podemos observar que cuando se efectúa el mismo agregado de NaOH a cada una de estas soluciones de similar pH inicial, el cambio de pH (ΔpH) que se produce es muy diferente.

La solución (1), formada por un ácido fuerte como el HCl, experimenta un gran cambio de pH, mientras que la variación que se produce en los sistemas (2) y (3), formados por el mismo par ácido/base conjugado HF/F^- , es mucho más pequeña.

Si comparamos las soluciones 2 y 3, observamos que el cambio de pH que se registra en la 2 es mucho menor que en la 3. En otras palabras, la solución 2 que contiene el par ácido/base conjugado en mayor concentración resiste más el cambio de pH que la de menor concentración. Las soluciones que tienen esta propiedad de amortiguar el cambio de pH se denominan amortiguadoras, reguladoras o "buffer".

Las soluciones reguladoras tienen la propiedad de amortiguar el cambio de pH que puede producirse por el agregado de pequeñas cantidades de ácidos o de bases fuertes

Así como el termostato de una heladera regula la temperatura de su interior, las soluciones buffer tienen la propiedad de regular el pH del medio en que se encuentran. La gran mayoría de las reacciones que se producen en solución acuosa son afectadas por cambios de pH en el sistema. Por esta razón, para el control de muchas de esas reacciones, es de suma importancia que el valor del pH se mantenga lo más constante posible.



**SOLUCIONES
REGULADORAS**

Las soluciones buffer son capaces de mantener la acidez o basicidad de una solución dentro de un intervalo reducido de pH, por lo que tienen múltiples aplicaciones, tanto en la industria como en los laboratorios.

Estas soluciones están formadas por un par ácido/base conjugado en cantidades apreciables como especies predominantes. Pueden prepararse disolviendo en agua un ácido débil y su sal proveniente de una base fuerte.

También se pueden obtener soluciones buffer, neutralizando parcialmente un ácido débil con una base fuerte, o una base débil con un ácido fuerte.

Por ejemplo, consideremos una solución acuosa de HF y NaF. El HF es un ácido débil. La disociación completa de la sal NaF en agua produce iones F^- , según:



Se obtiene una solución formada por el par ácido-base conjugado HF/ F^- .

Si disolvemos en agua una base débil como el NH_3 y su sal de ácido fuerte (NH_4Cl), la disociación completa de esta sal produce iones NH_4^+ :



La solución obtenida está formada por el par ácido/base conjugado NH_4^+/NH_3 .

La experiencia muestra que para que una solución tenga buenas propiedades reguladoras, es decir, sea efectiva como buffer, las concentraciones del ácido y de su base conjugada debe cumplir ciertas condiciones:

- Las concentraciones iniciales del ácido (Ca) y de su base conjugada (Cb) deben estar ambas comprendidas entre 0,05 M y 1 M. Es decir:

$$0,05 \text{ M} < Ca < 1\text{M} \text{ y } 0,05 \text{ M} < Cb < 1\text{M}$$

- La relación entre la concentración inicial del ácido y de su base conjugada debe estar comprendida entre los valores 0,1 y 10, es decir:

$$0,1 < Cb/Ca < 10$$

Las soluciones reguladoras de uso más frecuente en las experiencias de laboratorio químico cumplen con estas condiciones.

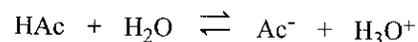
Las propiedades reguladoras de una solución buffer disminuyen considerablemente si la concentración de alguna de sus especies conjugadas es inferior a 0,05 M o si la relación Cb/Ca está fuera de los límites indicados.

La ecuación buffer

Para calcular el pH de una solución buffer, es necesario obtener la concentración molar de iones oxonio $[H_3O^+]$ en el equilibrio.

Consideremos una solución formada por el ácido débil etanoico (HAc) de concentración inicial C_a y su sal sódica (NaAc) que se disocia totalmente y produce la base conjugada Ac^- de concentración inicial C_b .

Planteamos el equilibrio de ionización del ácido en agua, según:



La expresión de la constante de acidez del ácido es:

$$K_a = \frac{[Ac^-] \times [H_3O^+]}{[HAc]}$$

Si despejamos la concentración de iones oxonio obtenemos:

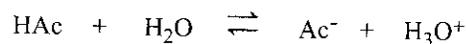
$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

donde tanto $[HAc]$ como $[Ac^-]$ son concentraciones molares en el equilibrio.

Podemos generalizar esta expresión para cualquier sistema formado por un ácido débil y su base conjugada, donde $[ácido]$ representa la concentración del ácido y $[base]$ la concentración de su base conjugada:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[ácido]}{[base]} \quad (14)$$

Si consideramos la pequeña ionización del ácido débil HAc, podemos escribir:



Además la sal NaAc se disocia completamente en agua según:



La formación de los aniones Ac^- , de acuerdo con el principio de Le Chatelier, desplaza el equilibrio de ionización del ácido HAc hacia la izquierda, reprimiendo aún más su ionización. Por lo tanto, podemos suponer que su concentración en el equilibrio es prácticamente igual a su concentración inicial C_a . Es decir, $[ácido] \cong C_a$

La fórmula del ácido etanoico o acético (CH_3-COOH) la representamos como HAc y la de ion acetato (CH_3-COO^-), que es su base conjugada, como Ac^- .

Por otra parte, la concentración de la base conjugada Ac^- , proviene esencialmente de la disociación de la sal, ya que la que produce la poca ionización del ácido es prácticamente despreciable. Por lo tanto podemos escribir: $[\text{base}] \cong \text{Cb}$.

Si sustituimos en la ecuación (14) las concentraciones de equilibrio por las iniciales obtenemos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{Ca}}{\text{Cb}} \quad (15)$$

Esta es la expresión más sencilla que permite calcular la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una solución buffer, a partir de las concentraciones iniciales Ca y Cb del par ácido/base conjugado y el valor de la K_a del ácido. Es conocida como ecuación de **Henderson–Hasselbach o ecuación buffer**. Si aplicamos logaritmos en ambos miembros de la ecuación y multiplicamos por (-1) , obtenemos:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{Cb}}{\text{Ca}} \quad (16)$$

Esta es otra forma de la ecuación de Henderson, donde $\text{p}K_a$ corresponde al ácido del sistema, y nos permite calcular directamente el pH de la solución buffer, conocidas las concentraciones iniciales Ca y Cb.

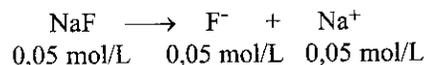
Si la solución buffer se prepara a partir de una base débil como NH_3 y su ácido conjugado NH_4^+ , la ecuación (12) sigue siendo válida teniendo en cuenta que el $\text{p}K_a$ corresponde al ácido NH_4^+ .

Ejemplo 12.12

Calcular el pH de una solución que se prepara disolviendo en agua 0,10 mol de HF y 0,05 mol de NaF, hasta obtener 1,00 L de solución. $K_a = 6,31 \times 10^{-4}$.

Resolución

El NaF es una sal que se disocia totalmente, según:



La estequiometría nos indica que partiendo de 0,05 mol de NaF se producen 0,05 mol de ion F^- que es la base conjugada del HF. El sistema está formado por el par ácido/base conjugado HF/ F^- , cuyas concentraciones molares iniciales son:

$$\text{Ca (HF)} = 0,1 \text{ M} \qquad \text{Cb (F}^-) = 0,05 \text{ M}$$

Como la K_a del HF es dato, usamos la ecuación (15) para calcular $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y finalmente el pH.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{Ca}}{\text{Cb}} = 6,31 \times 10^{-4} \times \frac{0,1}{0,05} = 1,26 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 1,26 \times 10^{-3} = \mathbf{2,90 \text{ (solución ácida)}}$$

Es importante tener en cuenta que las ecuaciones 15 y 16 son aproximadas y tienen validez en determinadas condiciones.

El pH depende esencialmente del valor del pKa del ácido del sistema buffer.

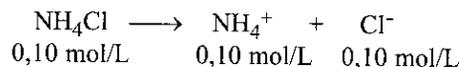
Notar que Cb/Ca = 0,5 y está entre 0,1 y 10.

Ejemplo 12.13

Calcular el pH de una solución 0,20 M en NH_3 y 0,10 M en NH_4Cl . $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,74$.

Resolución

El NH_4Cl es una sal que se disocia totalmente, según:



La concentración del ion amonio formado (NH_4^+) que es ácido conjugado de la base NH_3 , es igual a la del NH_4Cl inicial. El sistema está formado por el par ácido base conjugado $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, cuyas concentraciones iniciales son:

$$\text{Ca}(\text{NH}_4^+) = 0,10 \text{ M} \qquad \text{Cb}(\text{NH}_3) = 0,20 \text{ M}$$

Como tenemos el dato de pK_b de la base (NH_3), debemos calcular previamente el pK_a del ácido (NH_4^+):

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14,00 \qquad \text{pK}_a = 14,00 - 4,74 = 9,26$$

Para calcular el pH aplicamos la ecuación (16)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{Cb}}{\text{Ca}} = 9,26 + \log \frac{0,20}{0,10} = \mathbf{9,56} \text{ (solución básica)}$$

Acción reguladora

¿Cómo actúa un sistema buffer cuando se le agrega un ácido o una base?

Si a un sistema buffer formado por el par ácido/base conjugado HA/A^- se le agrega una pequeña cantidad de base fuerte como NaOH , los iones OH^- que ésta produce son consumidos completamente por el ácido HA del sistema, según:



Si en lugar de la base fuerte se agrega una pequeña cantidad de ácido fuerte, la base conjugada A^- del sistema, interviene para neutralizar completamente los iones H_3O^+ producidos por el ácido, según:



En consecuencia, el agregado de pequeñas cantidades de ácido o de base es consumido por el buffer, produciéndose únicamente un pequeño cambio en las concentraciones de HA y A^- , que afecta poco al pH.

Es importante señalar que si alguna de las especies conjugadas se consume totalmente o en gran proporción cuando se agrega el ácido o la base, el buffer se destruye y la solución pierde su capacidad reguladora.

Un buffer resiste los cambios de pH porque consume el ácido o la base añadidos.

Las flechas en una única dirección indican que la reacción se produce en forma prácticamente completa.

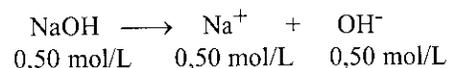
Ejemplo 12.14

Se prepara 1,00 L de solución disolviendo en agua 0,50 mol de CH_3NH_2 y 0,50 mol de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Si se agregan 0,50 mol de NaOH , indicar cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones es o son correctas:

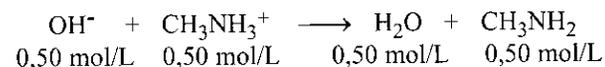
a) $[\text{CH}_3\text{NH}_2]$ disminuye; b) la solución perdió sus propiedades reguladoras; c) el pH apenas cambia.

Resolución

El sistema está formado por el par ácido conjugado $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$, de concentraciones iniciales $C_a = C_b = 0,50 \text{ M}$. El NaOH agregado es una base fuerte que se disocia totalmente en agua:



La estequiometría de esta ecuación nos indica que por cada mol de NaOH disuelto se forma un mol de ion OH^- . Como se agregan 0,50 mol de NaOH se forman 0,50 mol de ion OH^- , que a su vez reacciona con el CH_3NH_3^+ :



Esta ecuación nos muestra que reaccionan 0,50 mol del ácido CH_3NH_3^+ que se transforman en CH_3NH_2 aumentando su concentración. En consecuencia, desaparece uno de los componentes del buffer (CH_3NH_3^+) y la solución pierde sus propiedades reguladoras, elevándose el pH en forma considerable. De acuerdo con lo expuesto la única opción correcta es la b).

Ejemplo 12.15

Se dispone de 1,00 L de solución 0,80 M en HAc ($\text{pK}_a = 4,74$) y 0,80 M en NaAc , a la que se agregan 10,0 milimol de KOH . Calcular el pH de la solución final.

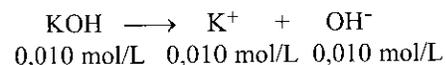
Resolución

El NaAc es la sal de la base conjugada del HAc que se disocia completamente, según:

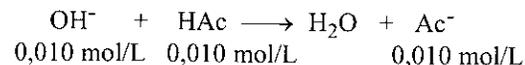


La estequiometría de esta ecuación indica que se forman 0,80 mol de ion Ac^- y por lo tanto el sistema está formado por el par ácido/base conjugado HAc/Ac^- , cuyas concentraciones iniciales son ambas 0,80 M.

El KOH agregado ($10/1000 \text{ mol} = 0,010 \text{ mol}$) es una base fuerte que se disocia totalmente en agua:



El ion OH^- (0,010 mol/L) formado reacciona a su vez con el HAc:



La estequiometría indica que los 0,010 mol de OH^- agregados son consumidos por 0,010 mol de HAc, y se forman 0,010 mol de la base conjugada Ac^- . Como disponemos de un litro de solución, las concentraciones finales de ácido y de base conjugada son:

$$\text{Ca}_f = 0,80 \text{ M} - 0,01 \text{ M} = 0,79 \text{ M} \quad \text{y} \quad \text{Cb}_f = 0,80 \text{ M} + 0,01 \text{ M} = 0,81 \text{ M}$$

$$\text{el pH de la solución final es: } \text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,81}{0,79} = 4,75$$

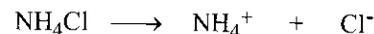
$$\text{pH} = 4,75$$

Ejemplo 12.16

Calcular el cambio de pH que se produce cuando se agrega 0,010 mol de HCl a 1,00 L de solución 0,200 M en NH_3 y 0,100 M en NH_4Cl . $\text{pK}_b = 4,74$.

Resolución

El NH_4Cl es una sal que se disocia completamente según:



La ecuación indica que se forma 0,100 mol de NH_4^+ . Por lo tanto, el sistema está formado por el par ácido conjugado $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, en concentraciones iniciales 0,100 M y 0,200 M respectivamente. Para calcular el cambio de pH, primero debemos conocer el pH inicial, que podemos calcular mediante la ecuación de Henderson.

Solución inicial:

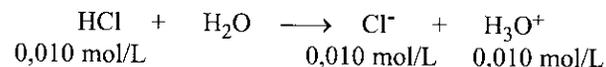
$$\text{Cb}_i (\text{NH}_3) = 0,200 \text{ M} \quad \text{Ca}_i (\text{NH}_4^+) = 0,100 \text{ M}$$

$$\text{pK}_a = 14,00 - \text{pK}_b = 14,00 - 4,74 = 9,26$$

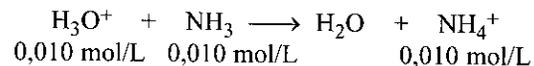
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{Cb}_i}{\text{Ca}_i} = 9,26 + \log \frac{0,2}{0,1} = 9,56$$

Solución final:

Como el HCl agregado es un ácido fuerte consideramos que se ioniza totalmente:



La cantidad de H_3O^+ formado reacciona con la base NH_3 :



La estequiometría indica que los 0,010 moles de ácido agregados son consumidos por 0,010 moles

de NH_3 , y se forman 0,010 moles del ácido conjugado NH_4^+ . Por lo tanto, en 1 L de solución, las concentraciones finales de base y ácido conjugado son:

$$\text{Cb}_f = 0,20 \text{ M} - 0,01 \text{ M} = 0,19 \text{ M} \quad \text{y} \quad \text{Ca}_f = 0,10 \text{ M} + 0,01 \text{ M} = 0,11 \text{ M}.$$

El pH de la solución final es:

$$\text{pH}_f = \text{pK}_a + \log \frac{\text{Cb}_f}{\text{Ca}_f} = 9,26 + \log \frac{0,19}{0,11} = 9,50$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i = 9,50 - 9,56 = -0,06$$

El cambio de pH es negativo porque al agregar un ácido a la solución el pH disminuye.

Cómo elegir un sistema buffer

Antes de utilizar un sistema buffer para regular el pH de una solución, es conveniente plantearse las siguientes preguntas: ¿Cuál es el intervalo de pH en el cual un sistema buffer regula adecuadamente? ¿Qué sistema buffer es el más adecuado para regular el pH de la solución a un valor determinado?

A partir del valor del pK_a del ácido de un sistema buffer se puede obtener el intervalo de pH para el cual el sistema tiene capacidad reguladora aceptable. Este rango puede obtenerse teniendo en cuenta que las concentraciones iniciales Ca y Cb del sistema deben ser altas y que la relación entre ellas debe cumplir que $0,1 < \text{Cb}/\text{Ca} < 10$. Así, aplicando la ecuación de Henderson:

$$\text{Si } \text{Cb}/\text{Ca} = 0,1 \quad \text{es:} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log 0,1 = \text{pK}_a - 1$$

$$\text{Si } \text{Cb}/\text{Ca} = 10 \quad \text{es:} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log 10 = \text{pK}_a + 1$$

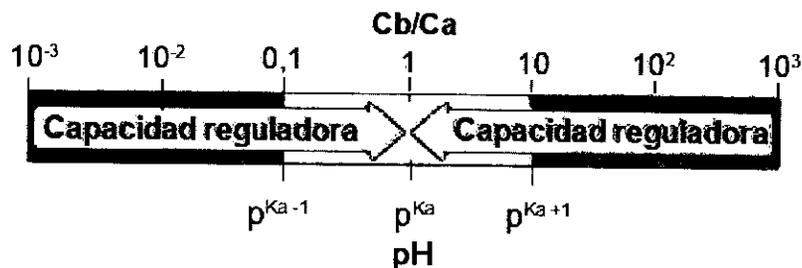
Cada sistema regulador actúa eficientemente en un intervalo de pH determinado, que se encuentra en el entorno de una unidad del valor del pK_a del sistema, es decir: $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$, o bien:

$$\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$$

Este intervalo de pH donde la regulación del sistema es óptima, es conocido como **intervalo regulador**, fuera del cual la capacidad reguladora disminuye sensiblemente.

En el esquema siguiente, se muestra la variación que experimenta la capacidad reguladora con la relación Cb/Ca que se indica en la escala superior y con los valores de pH en la escala inferior.

Este pequeño cambio de pH, indica que la solución es reguladora.



La capacidad reguladora aumenta a medida que la relación Cb/Ca se acerca a 1, alcanzando su máximo valor cuando es igual a 1. Es decir, la máxima capacidad reguladora de un sistema buffer se logra cuando el valor del pK_a del ácido es igual al valor del pH que se desea regular ($pK_a = pH$), de acuerdo con la ecuación de Henderson. Si Cb/Ca está fuera del intervalo comprendido entre 0,1 y 10 el sistema disminuye considerablemente su capacidad reguladora.

De acuerdo con lo expuesto, la solución buffer que debe utilizarse para regular el pH de una solución debe elegirse de manera tal que el valor del pK_a del ácido del buffer esté dentro del entorno de una unidad del pH a regular, es decir, $pK_a = pH \pm 1$. Por ejemplo, si se desea regular el pH de una solución al valor 5 debe elegirse un sistema en el que pK_a del ácido esté comprendido entre 4 y 6 y lo más próximo a 5 que sea posible.

Ejemplo 12.17

Se prepara una solución disolviendo en agua NH_3 ($K_b = 1,82 \times 10^{-5}$) y la sal de su ácido conjugado, en cantidades apreciables.

- a) Escribir la ecuación que representa cómo actúa este sistema para amortiguar el cambio de pH de la solución cuando se agrega:
 - i) una pequeña cantidad de base fuerte.
 - ii) una pequeña cantidad de ácido fuerte.
- b) Determinar el intervalo regulador del sistema.

Resolución

- a) Esta es una solución reguladora formada por el par ácido base conjugado NH_4^+/NH_3 .
 - i) El agregado de una base fuerte produce iones OH^- que son neutralizados por el ácido NH_4^+ , según:



- ii) El agregado de un ácido fuerte produce iones H_3O^+ que son neutralizados por la base NH_3 , según:



- b) El intervalo regulador está en el entorno del valor del pK_a del sistema en más o menos una unidad. Por lo tanto, para determinar este intervalo debemos calcular el pK_a del ácido NH_4^+ . Como el valor de K_b del NH_3 es $1,82 \times 10^{-5}$, pK_b es 4,74 y resulta: $pK_a(NH_4^+) = 14,00 - 4,74 = 9,26$
 Esto significa que este sistema regula en el intervalo de pH $9,26 \pm 1$. O sea:
 El intervalo regulador es **8,26 – 10,26**

Ejemplo 12.18

Dados los siguientes sistemas formados por un par ácido/base conjugado, seleccionar uno para preparar una solución que regule en medio ácido.

- a) HIO/IO^- ($K_a = 3,98 \times 10^{-11}$); b) NH_4^+/NH_3 ($pK_b = 4,74$); c) $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$ ($K_b = 4,20 \times 10^{-10}$).

Resolución

Para comparar los tres sistemas calculamos los valores de pK_a :

- a) $pK_a = -\log 3,98 \times 10^{-11} = 10,40$
 b) $pK_a = 14,00 - 4,74 = 9,26$
 c) $pK_a = 14,00 - (-\log 4,20 \times 10^{-10}) = 14,00 - 9,38 = 4,62$

Para que un sistema buffer regule adecuadamente debe cumplir que: $pK_a = pH \pm 1$. De los tres valores obtenidos, el único sistema que regula en medio ácido ($pH < 7$) es el c), que lo hace entre valores de pH 3,62 y 5,62.

Ejemplo 12.19

Seleccionar uno de los siguientes sistemas formados por un par ácido/base conjugado, para preparar una solución que regule en medio básico.

- a) HCN/CN^- ($K_a = 4,80 \times 10^{-10}$); b) $C_5H_5NH^+/C_5H_5N$ ($pK_b = 8,70$); c) HNO_2/NO_2^- ($K_b = 1,96 \times 10^{-11}$).

Resolución

Para que un sistema regule eficientemente en medio básico su valor de pK_a debe ser mayor que $7 + 1 = 8$

Para determinar el más eficiente debemos calcular los valores de pK_a :

- a) $pK_a = -\log (4,80 \times 10^{-10}) = 9,32$
 b) $pK_a = 14,00 - 8,70 = 5,30$
 c) $pK_a = 14,00 + \log (1,96 \times 10^{-11}) = 14,00 - 9,38 = 3,29$

De los tres sistemas analizados, el único que regula en medio básico es el a), que lo hace entre valores de pH 8,32 y 10,32.

Capacidad reguladora

La capacidad reguladora (β) de una solución es una medida de la resistencia al cambio de pH que se produciría por el agregado de pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. Una solución tiene mayor capacidad reguladora cuanto menor sea el cambio de pH que se produzca por tales agregados.

La capacidad reguladora puede expresarse matemáticamente por:

$$\beta = \frac{\Delta C_b}{\Delta pH} = \frac{-\Delta C_a}{\Delta pH}$$

Donde ΔC_b y ΔC_a son los incrementos de las concentraciones de base y de ácido que se producen después de cada agregado. La capacidad reguladora de un sistema buffer puede interpretarse como la concentración de base o de ácido que debe añadirse al sistema, para producir un cambio de pH de una unidad. Cuanto mayor es el valor de β de una solución, mayor es la resistencia que ofrece al cambio de pH y por lo tanto mayor es su capacidad reguladora.

La capacidad reguladora disminuye notablemente si las concentraciones del ácido y/o de su base conjugada son bajas. Hay dos factores que afectan la capacidad reguladora de una solución buffer: la relación entre las concentraciones iniciales del par ácido/base conjugado (C_b/C_a) y la dilución de la solución.

Relación C_b/C_a

Consideremos una serie de soluciones del mismo sistema regulador con distintas relaciones de concentraciones iniciales C_b/C_a . Si a cada una de ellas le agregamos una misma cantidad de la base fuerte NaOH, los cambios de pH que se producen dependen de la relación C_b/C_a .

En la figura adjunta mostramos los cambios de pH en función de la relación C_b/C_a . Podemos observar que el menor cambio de pH se registra para la relación $C_b/C_a = 1$, o sea cuando $C_b = C_a$. En otras palabras, cuando las concentraciones del ácido y de la base son iguales, la capacidad reguladora de la solución es máxima.

Teniendo en cuenta la ecuación de Henderson, cuando $C_b/C_a = 1$, resulta $pH = pK_a$. Es decir que un sistema buffer alcanza su máxima capacidad reguladora cuando el pH de la solución es igual a su pK_a .

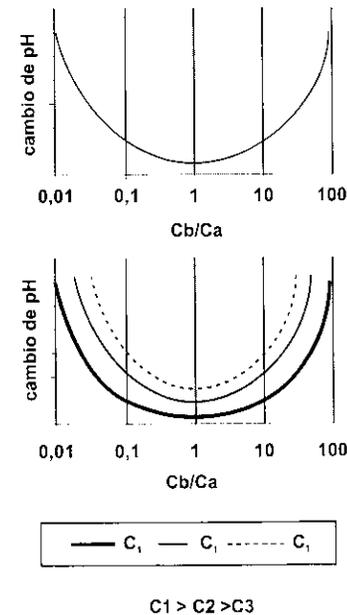
No obstante, de acuerdo con el gráfico, podemos considerar que el sistema tiene una buena capacidad reguladora cuando la relación C_b/C_a , está comprendida entre 0,1 y 10, es decir:

$$0,1 < C_b/C_a < 10$$

Dilución

La capacidad reguladora de una solución buffer disminuye notablemente cuando se la diluye. Con el objeto de mostrar el efecto de la dilución sobre la capacidad reguladora de una solución buffer, comparemos los cambios de pH que experimenta una serie de soluciones de HAc/Ac^- de concentración total ($C_t = C_a + C_b$), cuando se les efectúa el mismo agregado de base fuerte. Los resultados obtenidos se muestran en la figura adjunta, en la que podemos observar que aunque C_b/C_a sea igual a uno, cuanto menor es la concentración total del sistema, mayor es el cambio

Como un aumento de la concentración de ácido produce una disminución de pH, para que β sea positivo se coloca el signo - delante de ΔC_a .



Cambio del pH con la dilución

de pH que se produce. Esto significa que cuanto más diluida es la solución buffer, menor es su capacidad reguladora.

Esto se debe a que cuando la solución es muy diluida, no hay suficiente cantidad de ácido débil en el sistema regulador para consumir la base agregada.

Una propiedad de las soluciones buffer es que el valor de su pH no cambia con una dilución moderada. En efecto, al diluir una solución, las concentraciones del ácido y de su base conjugada disminuyen en la misma proporción. Si tenemos en cuenta que la concentración molar de un soluto en la solución viene dada por la relación:

$$C_{st} = \frac{n_{st}}{V_{sc}}, \text{ para el par ácido/base conjugado del sistema tenemos:}$$

$$C_a = n_a/V_{sc} \text{ y } C_b = n_b/V_{sc}. \text{ La ecuación de Henderson resulta:}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{\cancel{n_b} / \cancel{V_{sc}}}{\cancel{n_a} / \cancel{V_{sc}}} = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a}$$

Sin embargo, como hemos explicado, la capacidad reguladora sí varía con la dilución.



LA QUÍMICA Y LA VIDA

LOS SISTEMAS REGULADORES DE LA SANGRE

El pH normal del plasma sanguíneo medido a temperatura corporal, es aproximadamente 7,40 y se mantiene en valores que están comprendidos dentro de un intervalo muy estrecho de $7,40 \pm 0,05$. Ligeramente fuera de estos límites, se producen trastornos conocidos como acidosis o alcalosis. Valores de pH por debajo de 7,30 o por encima de 7,50 pueden provocar la muerte. En consecuencia, la vida humana depende de la capacidad que tiene la sangre para mantener el pH dentro de dicho intervalo.

Ahora bien, como resultado del metabolismo celular, el cuerpo humano genera una gran cantidad de sustancias ácidas y alcalinas. Algunas provienen de los alimentos ingeridos y otras de la oxidación completa de hidratos de carbono, proteínas y grasas que producen gran cantidad de dióxido de carbono que se convierte, en parte, en ácido carbónico. De no existir algún mecanismo regulador de la acidez, la continua producción de CO_2 haría descender el pH de la sangre a valores incompatibles con la vida. La sangre posee sistemas capaces de regular el pH dentro de los valores mencionados que son de dos tipos: a) sistemas buffer y b) reguladores fisiológicos.

a) Sistemas buffer

Los sistemas buffer más importantes de la sangre son el regulador de bicarbonato, los aminoácidos y las proteínas y el regulador de fosfato.

• El sistema regulador del bicarbonato

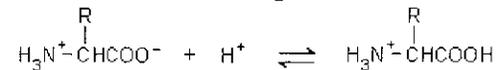
Es el sistema buffer más importante del plasma sanguíneo. Está formado por dos componentes: el ion bicarbonato (HCO_3^-) y el CO_2 disueltos en el plasma.

• Los aminoácidos y las proteínas

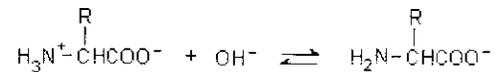
Los aminoácidos y las proteínas constituyen uno de los amortiguadores más eficientes del organismo gracias a sus elevadas concentraciones, y a que sus valores de pK están próximos a 7,40, que es el valor del pH de la sangre en el que se registra su mayor eficiencia reguladora. La acción reguladora de los aminoácidos y las proteínas se basa en los grupos carboxilo ($-COOH$) y amino ($-NH_2$) que

contienen, los cuales les permiten actuar como ácido y como base. Podemos interpretar este comportamiento, para un aminoácido representado en forma de zwitterion, de la siguiente manera:

Frente a un exceso de iones hidrógeno reacciona el ion carboxilato:

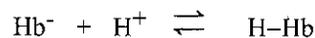


Si hay un exceso de iones hidróxidos reacciona el ion amonio:



Como el CO_2 se difunde rápidamente a través de todas las membranas celulares hacia el interior de las células, el descenso del pH que produce es amortiguado por las proteínas.

La hemoglobina (Hb), es una proteína que se halla en los eritrocitos y es el principal sistema amortiguador proteico. Actúa en su forma aniónica eliminando el exceso de iones H^+ , según:



• Sistema regulador de fosfato

Este sistema está formado por el par ácido-base conjugado $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y el valor de su pK es 6,80, mucho más próximo al pH de la sangre que el del bicarbonato, razón por la cual debería ser mejor regulador. Sin embargo, su capacidad amortiguadora en la sangre es muy baja e inferior a la del bicarbonato, debido a que su concentración en el plasma sanguíneo es mucho menor que la del bicarbonato. El sistema regulador de fosfato es importante en los líquidos intracelulares y especialmente en los líquidos tubulares de los riñones donde su concentración es mucho mayor.

b) Reguladores fisiológicos

Se basan en la acción fisiológica a nivel pulmonar y renal.

• Regulación pulmonar

Los procesos metabólicos intracelulares producen CO_2 en forma continua, que se difunde desde las células hacia la sangre. Los sistemas amortiguadores de la sangre pueden resultar insuficientes para mantener el pH, si no se produce la eliminación del CO_2 en los pulmones durante la respiración. En efecto, el ácido carbónico presente en el plasma se halla en equilibrio con el CO_2 según:



El CO_2 formado es transportado por la sangre hacia los pulmones donde se difunde hacia los alvéolos. Los pulmones expulsan el exceso de CO_2 hacia la atmósfera mediante la ventilación pulmonar, desplazando el equilibrio hacia la derecha, por lo que ayudan a disminuir la concentración de ácido carbónico en la sangre y mantener su pH.

• Regulación renal

El pH de la orina oscila entre 4,50 y 8,00 según el estado ácido-base del líquido extracelular. Los riñones controlan el equilibrio ácido-base excretando una orina ácida o básica, que reduce la cantidad de ácido o de base del líquido extracelular y de esta forma se mantiene el pH del plasma.

Como consecuencia del metabolismo celular, el organismo produce gran cantidad de ácidos no volátiles, que no pueden ser eliminados por los pulmones y son excretados por la orina.

Mientras que los pulmones regulan la presión de CO_2 en el plasma, los riñones hacen lo propio con la concentración de bicarbonato en el plasma, evitando su pérdida por la orina, que modificaría el pH.

Dado que el ion bicarbonato es utilizado para neutralizar el exceso de ácidos, la pérdida de bicarbonatos producida en este proceso, es repuesta por el epitelio tubular renal, mediante la reacción de hidratación del CO_2 , catalizada por la enzima anhidrasa carbónica:



El H_2CO_3 formado se ioniza formando el ion bicarbonato que pasa a la sangre y iones hidrógeno que son excretados por la orina:



EJERCICIOS

Los valores de las constantes de acidez y de basicidad pueden consultarse en las Tablas 12.3 y 12.4.

1_ Escribir la fórmula de la base o del ácido conjugado de las siguientes especies, según corresponda:

- | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|--|--------------------------------------|
| a) HAc | b) NH_4^+ | c) CO_3^{2-} | d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ |
| e) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | f) HS^- | g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ | h) H_3O^+ |

2_ Identificar los pares ácido/base conjugados en cada una de las siguientes ecuaciones:

- | | | | | | | |
|------------------|---|------------------------|----------------------|-----------------|---|------------------------|
| a) HCN | + | H_2O | \rightleftharpoons | CN^- | + | H_3O^+ |
| b) HS^- | + | H_2O | \rightleftharpoons | S^{2-} | + | H_3O^+ |
| c) NH_3 | + | H_3O^+ | \rightleftharpoons | NH_4^+ | + | H_2O |

3_ Completar las siguientes ecuaciones correspondientes a reacciones ácido-base:

- | | | | | |
|------------------------------------|---|------------------------|----------------------|--|
| HAc | + | H_2O | \rightleftharpoons | |
| CN^- | + | H_2O | \rightleftharpoons | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ | + | H_3O^+ | \rightleftharpoons | |
| CH_3NH_3^+ | + | OH^- | \rightleftharpoons | |

4_ Calcular el pH de las siguientes soluciones:

- a) jugo gástrico: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0398 \text{ M}$
- b) agua de mar: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \times 10^{-9} \text{ M}$
- c) jugo de limón: $[\text{OH}^-] = 1,58 \times 10^{-12} \text{ M}$
- d) plasma sanguíneo: $[\text{OH}^-] = 2,51 \times 10^{-7} \text{ M}$
- e) ¿Cuál de estas soluciones es la más básica?

5_ Calcular las concentraciones molares de ion oxonio y de ion hidróxido para las siguientes soluciones:

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------|
| a) leche de magnesia: pH = 10,50 | c) jugo de tomate: pOH = 9,90 |
| b) lluvia ácida: pH = 5,60 | d) orina: pOH = 8,00 |

6_ Calcular el pH de las siguientes soluciones:

- | | | |
|----------------|----------------|---|
| a) HBr 0,025 M | b) KOH 0,025 M | c) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ $1,20 \times 10^{-4} \text{ M}$ |
|----------------|----------------|---|

7_ Se dispone de una solución de LiOH cuya $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es $3,16 \times 10^{-12} \text{ M}$.

- a) Escribir las fórmulas de todas las especies presentes en la solución.
- b) Calcular el pH de la solución.
- c) Calcular la concentración molar de Li^+ .

8_ A $50,0 \text{ cm}^3$ de solución de HNO_3 1,26 % m/v, se le agrega agua hasta obtener una solución de pH = 1,50. Calcular:

- a) el volumen de agua agregado.
- b) la masa de ion NO_3^- disuelta en la solución diluida.

9_ $10,0 \text{ cm}^3$ de una solución de HCl que contiene $35,5 \text{ mg}$ de ion Cl^- , se diluyen con $30,0 \text{ cm}^3$ de agua. Calcular el pH de la solución diluida.

10_ Se desea preparar 2000 mL de una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de $\text{pH} = 13,00$.

- a) Calcular la masa de base que debe disolverse.
- b) Comparar la basicidad de esta solución con la de $4,00 \text{ L}$ de solución de NaOH que tiene la misma concentración de iones oxonio.

11_ Se disuelven $8,51 \text{ g}$ de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en agua hasta obtener 2500 cm^3 de solución. Escribir las fórmulas de todas las especies presentes en la solución, y:

- a) Calcular el pH de la solución.
- b) Comparar la basicidad de la solución con la de una solución KOH de igual molaridad.

12_ Dadas las siguientes proposiciones indicar si son verdaderas o falsas:

- a) 100 cm^3 de solución de HCl $0,100 \text{ M}$ tiene mayor pH que 10 cm^3 de solución de HCl $0,100 \text{ M}$.
- b) el pH de una solución de NaOH $1,00 \times 10^{-8} \text{ M}$ es $6,00$.
- c) el pH de una solución de un ácido débil siempre es mayor que el de una solución de un ácido fuerte.
- d) si se agrega ion cianuro a una solución de ácido cianhídrico, su pH aumenta.
- e) el pH de una solución de un ácido débil es el mismo a distintas temperaturas.

13_ Se disuelven $23,5 \text{ g}$ de ácido nitroso (HNO_2) en agua hasta obtener 5000 cm^3 de solución. La concentración del ácido en el equilibrio es $9,31 \times 10^{-2} \text{ M}$. Calcular:

- a) el valor del pK_a del ácido nitroso.
- b) el pH de la solución.

14_ Calcular la masa de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) que debe disolverse en agua para obtener 200 cm^3 de solución de $\text{pH} = 2,60$.

15_ Se dispone de una solución de ácido láctico cuyo pH es $2,50$. Calcular la concentración molar del ácido en el equilibrio.

16_ Una solución de etilamina tiene el mismo pH que una solución de NaOH $0,012 \text{ M}$. Calcular la molaridad de la solución de etilamina.

17_ Se disuelven $9,30 \text{ g}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ en agua hasta obtener $2,00 \text{ dm}^3$ de solución.

- a) Escribir las fórmulas de las especies iónicas presentes en la solución obtenida.
- b) Calcular el pH de la solución.
- c) Indicar qué efecto produce sobre el pH el agregado de una pequeña cantidad de la sal $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ a la solución.

18_ Se tiene una solución de ácido fluorhídrico ($\text{pK}_a = 3,20$) $0,0100 \text{ M}$. Calcular:

- a) el porcentaje de ácido disociado.
- b) el grado de disociación del ácido luego de diluir 10 veces la solución original. Comparar con el valor obtenido en a).
- c) el pH de la solución diluida.

- 19_ Una solución de HCOOH $5,00 \times 10^{-3}$ M se diluye con agua hasta duplicar su volumen. La solución resultante está disociada un 23%. Calcular:
- el valor del pK_a del ácido.
 - el pH de la solución final.
- 20_ Se tiene una solución de ácido benzoico ($\text{pK}_a = 4,20$) y una de piridina ($\text{pK}_b = 8,70$) de igual concentración molar. Indicar si las siguientes proposiciones son correctas o incorrectas. Justificar las respuestas.
- el grado de disociación de la piridina es igual al del ácido benzoico.
 - el grado de disociación de la piridina es menor que el del ácido benzoico.
 - no se puede comparar el grado de disociación del ácido con el de la base.
 - el grado de disociación del ácido benzoico disminuye si se agrega a la solución una pequeña cantidad de benzoato de sodio.
- 21_ Una solución de metilamina (CH_3NH_2) 0,01 M, se diluye con agua hasta duplicar su volumen. La concentración del ion CH_3NH_3^+ en el equilibrio es $1,25 \times 10^{-3}$ M.
- Calcular el valor de la constante de basicidad de la metilamina.
 - Calcular el valor de pK_a del ácido conjugado de la metilamina.
 - Calcular el pH de la solución inicial.
 - Si al disminuir la temperatura el pH de la solución disminuye, indicar si el proceso de ionización de la metilamina es endotérmico o exotérmico.
- 22_ Dadas las siguientes soluciones de igual pH: a) HCOOH ($K_a = 1,70 \times 10^{-4}$); b) HF ($\text{pK}_a = 3,20$); c) HNO_2 ($\text{pK}_a = 3,29$):
- Indicar la solución de mayor molaridad.
 - Calcular la molaridad de la solución de HNO_2 si su pH es 2,74.
 - Calcular el valor del pK_b del anión HCOO^- .
- 23_ Indicar si las soluciones acuosas de cada una de las siguientes especies son ácidas, básicas o neutras:
- KCl
 - Na_2CO_3
 - NH_4Br
 - S^{2-}
 - OH^-
 - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$
 - NH_4Ac
- 24_ Se disuelve cierta cantidad de NH_4NO_3 en agua. Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:
- $\text{pH} > 7$
 - $\text{OH}^- < \text{H}_3\text{O}^+$
 - $\text{pOH} > \text{pH}$
 - $\text{H}_3\text{O}^+ > 1,00 \times 10^{-7}$.
- 25_ Se preparan 2000 cm^3 de solución disolviendo 10,7 g de cloruro de amonio en agua. El pH de la solución obtenida es 5,13. Calcular:
- el valor de K_b del amoníaco.
 - la masa de ion amonio en el equilibrio.
- 26_ Calcular el pH de una solución de NaF 0,100 M.
- 27_ Se preparan 2,00 L de solución disolviendo en agua $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, de modo que su $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es igual al valor de K_a del $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Calcular la masa de sal que se disolvió sabiendo que la concentración inicial del ácido es 0,100 M.
- 28_ Se dispone de una solución reguladora de pH 1,55 formada por ácido pirúvico y la sal sódica de su base conjugada. Calcular la relación entre las concentraciones del ácido y de su base conjugada en la solución.

- 29_ Se prepara una solución reguladora disolviendo en agua NH_4Cl y NH_3 . Calcular el pH de la solución sabiendo que la relación entre sus concentraciones molares es 0,500.
- 30_ Una solución acuosa 0,500 M en ácido propanoico y 0,750 M en propanoato de sodio, se diluye con agua hasta duplicar su volumen.
- Calcular el pH de la solución obtenida.
 - Escribir la ecuación que indica cómo actúa el sistema para amortiguar el cambio de pH si se agrega una pequeña cantidad de base fuerte.
 - Determinar el intervalo regulador.
- 31_ Se tiene 1,00 L de una solución reguladora A y 1,00 L de otra solución reguladora B, de igual pH. Se agrega a ambas soluciones la misma cantidad de HCl. El pH final de la solución A es menor que el pH final de la solución B:
- Indicar cuál de las dos soluciones experimenta menor cambio de pH.
 - Calcular el pH de la solución A, sabiendo que la cantidad inicial del ácido de la solución B ($\text{p}K_a = 4,85$), es la mitad que la de su base conjugada.
- 32_ Se desea preparar una solución reguladora de pH 7,62 y se dispone de 500 cm^3 de una solución de NaClO 0,644 M. Calcular:
- la cantidad de HClO que debe agregarse.
 - la variación de pH que se produce al agregar a la solución final 10,0 cm^3 de una solución de NaOH 0,500 M.
- 33_ 100 cm^3 de una solución acuosa 0,360 M en $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ y 0,150 M en $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ se diluyen con agua hasta duplicar su volumen.
- Escribir la ecuación de ionización de la base.
 - Calcular el pH de la solución resultante.
 - Calcular el pH de la solución que se obtiene por agregado de 10,0 milimol de NaOH a 1,00 dm^3 de la solución original.
- 34_ Determinar en qué intervalo de pH la solución reguladora formada por $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ regula eficientemente.
- 35_ Se dispone de 2,00 L de cada una de las siguientes soluciones acuosas
- A) NaCN 0,100 M; B) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de pH = 13,00; C) NH_3 0,100 M; D) HCl 0,05 M.
- Ordenar las soluciones A), B) y C según sus basicidades crecientes.
 - Calcular el pH de la solución A.
 - Calcular la masa de Ba^{2+} disuelta en la solución que se obtiene al agregar 1 L de agua a la solución B).
 - Calcular el pH de la solución que resulta de mezclar las soluciones A) y D).
- 36_ Se preparan 100 cm^3 de solución disolviendo en agua 0,0100 mol de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) y 0,0100 mol de benzoato de sodio, obteniendo una solución de pH = 4,20. Determinar:
- el valor de la constante de acidez del ácido benzoico.
 - la variación de pH que se produce cuando se agrega 1,00 milimol de HCl a la solución, sin cambio de volumen.
 - el intervalo de pH donde la regulación es óptima.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

- 4_ a) 1,40 b) 8,50 c) 2,20 d) 7,40
- 5_ a) $3,16 \times 10^{-11}$ M y $3,16 \times 10^{-4}$ M
b) $2,51 \times 10^{-6}$ M y $3,98 \times 10^{-9}$ M
c) $7,94 \times 10^{-5}$ M y $1,26 \times 10^{-10}$ M
d) $1,00 \times 10^{-6}$ M y $1,00 \times 10^{-8}$ M
- 6_ a) 1,60 b) 12,40 c) 10,38
- 7_ b) 11,50 c) $3,16 \times 10^{-3}$ M
- 8_ a) 266 cm³ b) 0,620 g
- 9_ 1,60
- 10_ a) 7,40 g b) es igual
- 11_ a) 12,6 b) mayor
- 12_ a) F b) F c) F d) V e) F
- 13_ a) 3,29 b) 2,16
- 14_ 2,50 g
- 15_ 0,0119 M
- 16_ 0,320 M
- 17_ a) C₆H₅NH₃⁺, H₃O⁺ y OH⁻ b) 8,66 c) disminuye
- 18_ a) 22,2 % b) 0,539 c) 3,27
- 19_ a) 3,76 b) 3,24
- 20_ a) I b) C c) I d) C
- 21_ a) $4,20 \times 10^{-4}$ b) 10,62 c) 11,27 d) endotérmico
- 22_ a) HCOOH b) $8,28 \times 10^{-3}$ M c) 10,23

- 23_ a) N b) B c) A d) B e) B f) A g) N
- 24_ b), c) y d)
- 25_ a) $1,82 \times 10^{-5}$ b) 3,60 g
- 26_ 8,10
- 27_ 28,8 g
- 28_ 10
- 29_ 9,56
- 30_ a) 5,03 c) 3,85 – 5,85
- 31_ b) 5,15
- 32_ a) 0,250 b) 0,0154
- 33_ b) 5,00 c) 5,04
- 34_ 9,32 – 11,32
- 35_ b) 11,16 c) 13,7 g d) 9,32
- 36_ a) $6,31 \times 10^{-5}$ b) - 0,087 c) 3,20 – 5,20

