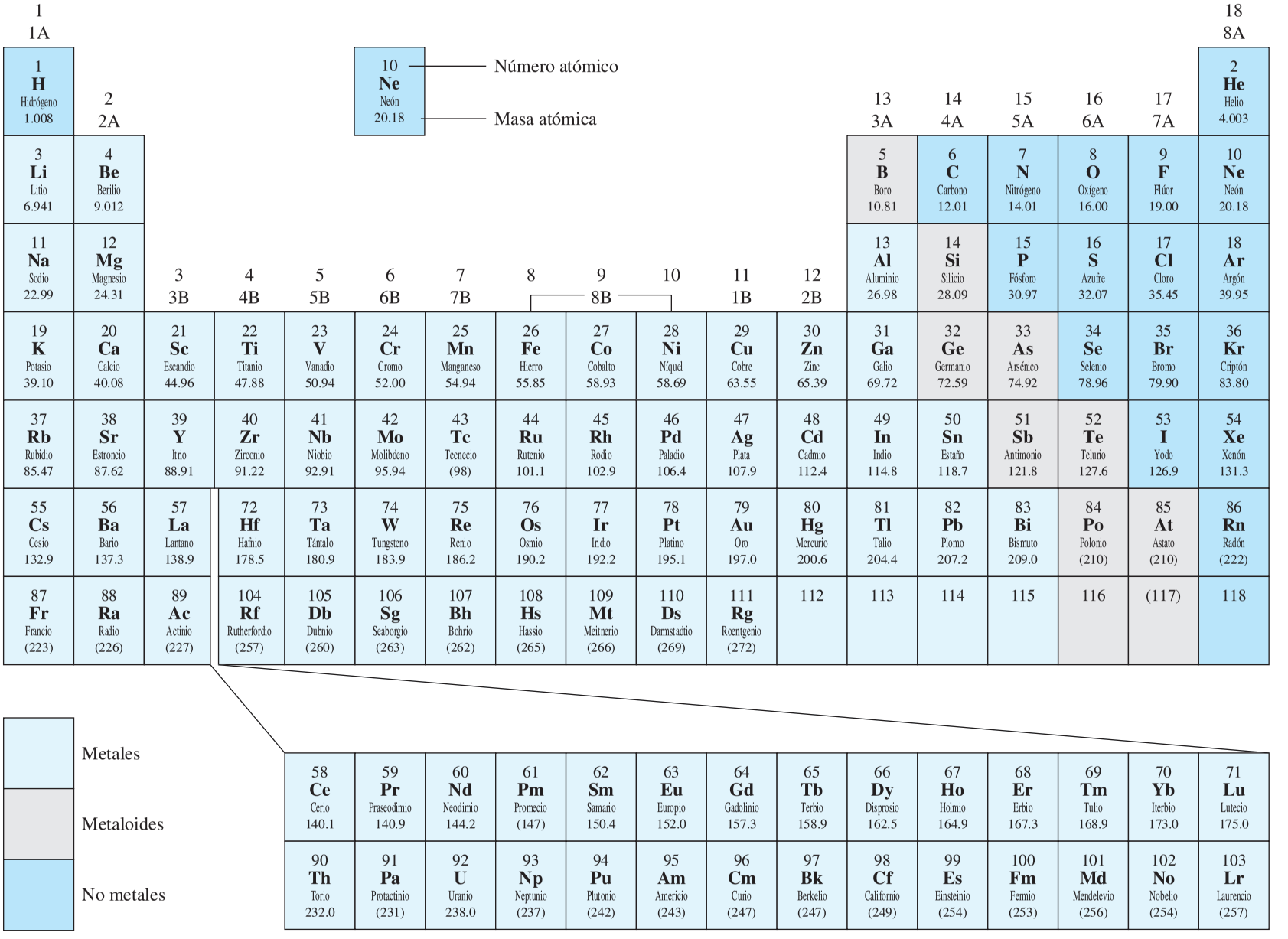
Fundamentos de química

Raymond Chang

Mc Graw Hill



1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** Hidrógeno 1.008																	2 **He** Helio 4.003
3 **Li** Litio 6.941	4 **Be** Berilio 9.012											5 **B** Boro 10.81	6 **C** Carbono 12.01	7 **N** Nitrógeno 14.01	8 **O** Oxígeno 16.00	9 **F** Flúor 19.00	10 **Ne** Neón 20.18
11 **Na** Sodio 22.99	12 **Mg** Magnesio 24.31											13 **Al** Aluminio 26.98	14 **Si** Silicio 28.09	15 **P** Fósforo 30.97	16 **S** Azufre 32.07	17 **Cl** Cloro 35.45	18 **Ar** Argón 39.95
19 **K** Potasio 39.10	20 **Ca** Calcio 40.08	21 **Sc** Escandio 44.96	22 **Ti** Titanio 47.88	23 **V** Vanadio 50.94	24 **Cr** Cromo 52.00	25 **Mn** Manganeso 54.94	26 **Fe** Hierro 55.85	27 **Co** Cobalto 58.93	28 **Ni** Níquel 58.69	29 **Cu** Cobre 63.55	30 **Zn** Zinc 65.39	31 **Ga** Galio 69.72	32 **Ge** Germanio 72.59	33 **As** Arsénico 74.92	34 **Se** Selenio 78.96	35 **Br** Bromo 79.90	36 **Kr** Criptón 83.80
37 **Rb** Rubidio 85.47	38 **Sr** Estroncio 87.62	39 **Y** Itrio 88.91	40 **Zr** Zirconio 91.22	41 **Nb** Niobio 92.91	42 **Mo** Molibdeno 95.94	43 **Tc** Tecnecio (98)	44 **Ru** Rutenio 101.1	45 **Rh** Rodio 102.9	46 **Pd** Paladio 106.4	47 **Ag** Plata 107.9	48 **Cd** Cadmio 112.4	49 **In** Indio 114.8	50 **Sn** Estaño 118.7	51 **Sb** Antimonio 121.8	52 **Te** Telurio 127.6	53 **I** Yodo 126.9	54 **Xe** Xenón 131.3
55 **Cs** Cesio 132.9	56 **Ba** Bario 137.3	57 **La** Lantano 138.9	72 **Hf** Hafnio 178.5	73 **Ta** Tántalo 180.9	74 **W** Tungsteno 183.9	75 **Re** Renio 186.2	76 **Os** Osmio 190.2	77 **Ir** Iridio 192.2	78 **Pt** Platino 195.1	79 **Au** Oro 197.0	80 **Hg** Mercurio 200.6	81 **Tl** Talio 204.4	82 **Pb** Plomo 207.2	83 **Bi** Bismuto 209.0	84 **Po** Polonio (210)	85 **At** Astato (210)	86 **Rn** Radón (222)
87 **Fr** Francio (223)	88 **Ra** Radio (226)	89 **Ac** Actinio (227)	104 **Rf** Rutherfordio (257)	105 **Db** Dubnio (260)	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	113	114	115	116	(117)	118

58 **Ce** Cerio 140.1	59 **Pr** Praseodimio 140.9	60 **Nd** Neodimio 144.2	61 **Pm** Promecio (147)	62 **Sm** Samario 150.4	63 **Eu** Europio 152.0	64 **Gd** Gadolinio 157.3	65 **Tb** Terbio 158.9	66 **Dy** Disprosio 162.5	67 **Ho** Holmio 164.9	68 **Er** Erbio 167.3	69 **Tm** Tulio 168.9	70 **Yb** Iterbio 173.0	71 **Lu** Lutecio 175.0
90 **Th** Torio 232.0	91 **Pa** Protactinio (231)	92 **U** Uranio 238.0	93 **Np** Neptunio (237)	94 **Pu** Plutonio (242)	95 **Am** Americio (243)	96 **Cm** Curio (247)	97 **Bk** Berkelio (247)	98 **Cf** Californio (249)	99 **Es** Einsteinio (254)	100 **Fm** Fermio (253)	101 **Md** Mendelevio (256)	102 **No** Nobelio (254)	103 **Lr** Laurencio (257)

La designación del grupo 1-18 ha sido recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) pero aún no está en uso. En este texto se usa la notación estadounidense estándar para los grupos (1A-8A y 1B-8B). No se han asignado nombres para los elementos 112-116 y 118. El elemento 117 todavía no se ha sintetizado.

Lista de elementos con sus símbolos y masas atómicas*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**
Actinio	Ac	89	(227)
Aluminio	Al	13	26.98
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.8
Argón	Ar	18	39.95
Arsénico	As	33	74.92
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32.07
Bario	Ba	56	137.3
Berilio	Be	4	9.012
Berkelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	209.0
Bohrio	Bh	107	(262)
Boro	B	5	10.81
Bromo	Br	35	79.90
Cadmio	Cd	48	112.4
Calcio	Ca	20	40.08
Californio	Cf	98	(249)
Carbono	C	6	12.01
Cerio	Ce	58	140.1
Cesio	Cs	55	132.9
Cloro	Cl	17	35.45
Cobalto	Co	27	58.93
Cobre	Cu	29	63.55
Criptón	Kr	36	83.80
Cromo	Cr	24	52.00
Curio	Cm	96	(247)
Darmstadtio	Ds	110	(269)
Disprosio	Dy	66	162.5
Dubnio	Db	105	(260)
Einstenio	Es	99	(254)
Erbio	Er	68	167.3
Escandio	Sc	21	44.96
Estaño	Sn	50	118.7
Estroncio	Sr	38	87.62
Europio	Eu	63	152.0
Fermio	Fm	100	(253)
Flúor	F	9	19.00
Fósforo	P	15	30.97
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157.3
Galio	Ga	31	69.72
Germanio	Ge	32	72.59
Hafnio	Hf	72	178.5
Hassio	Hs	108	(265)
Helio	He	2	4.003
Hidrógeno	H	1	1.008
Hierro	Fe	26	55.85
Holmio	Ho	67	164.9
Indio	In	49	114.8
Iridio	Ir	77	192.2
Iterbio	Yb	70	173.0
Itrio	Y	39	88.91
Lantano	La	57	138.9
Laurencio	Lr	103	(257)
Litio	Li	3	6.941
Lutecio	Lu	71	175.0
Magnesio	Mg	12	24.31
Manganeso	Mn	25	54.94
Meitnerio	Mt	109	(266)
Mendelevio	Md	101	(256)
Mercurio	Hg	80	200.6
Molibdeno	Mo	42	95.94
Neodimio	Nd	60	144.2
Neón	Ne	10	20.18
Neptunio	Np	93	(237)
Niobio	Nb	41	92.91
Níquel	Ni	28	58.69
Nitrógeno	N	7	14.01
Nobelio	No	102	(253)
Oro	Au	79	197.0
Osmio	Os	76	190.2
Oxígeno	O	8	16.00
Paladio	Pd	46	106.4
Plata	Ag	47	107.9
Platino	Pt	78	195.1
Plomo	Pb	82	207.2
Plutonio	Pu	94	(242)
Polonio	Po	84	(210)
Potasio	K	19	39.10
Praseodimio	Pr	59	140.9
Proactinio	Pa	91	(231)
Prometio	Pm	61	(147)
Radio	Ra	88	(226)
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186.2
Rodio	Rh	45	102.9
Roentgenio	Rg	111	(272)
Rubidio	Rb	37	85.47
Rutenio	Ru	44	101.1
Ruterfordio	Rf	104	(257)
Samario	Sm	62	150.4
Seaborgio	Sg	106	(263)
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.09
Sodio	Na	11	22.99
Talio	Tl	81	204.4
Tántalo	Ta	73	180.9
Tecnecio	Tc	43	(99)
Telurio	Te	52	127.6
Terbio	Tb	65	158.9
Titanio	Ti	22	47.88
Torio	Th	90	232.0
Tulio	Tm	69	168.9
Tungsteno	W	74	183.9
Uranio	U	92	238.0
Vanadio	V	23	50.94
Xenón	Xe	54	131.3
Yodo	I	53	126.9
Zinc	Zn	30	65.39
Zirconio	Zr	40	91.22

*Todas las masas atómicas tienen cuatro cifras significativas. Estos valores son los que recomienda el Comité para la Enseñanza de la Química de la International Union of Pure and Applied Chemistry.
**Los valores aproximados de las masas atómicas se señalan entre paréntesis.

Constantes fundamentales

Número de Avogadro	6.0221415×10^{23}
Carga electrónica (e)	$1.60217653 \times 10^{-19}$ C
Masa electrónica	$9.1093826 \times 10^{-28}$ g
Constante de Faraday (F)	96 485.3383 C/mol e^-
Constante de los gases (R)	8.314472 J/K · mol (0.082057 L · atm/K · mol)
Masa de neutrones	$1.67492728 \times 10^{-24}$ g
Constante de Planck (h)	$6.6260693 \times 10^{-34}$ J · s
Masa de protón	1.672621×10^{-24} g
Constante de Rydberg (R_H)	2.179872×10^{-8} J
Velocidad de la luz en el vacío	2.99792458×10^{8} m/s

Factores de conversión útiles y relaciones

1 lb = 453.6 g
1 gal = 3.785 L = 4 quarts
1 in = 2.54 cm (exactamente)
1 mi = 1.609 km
1 km = 0.6215 mi
1 pm = 1×10^{-12} m = 1×10^{-10} cm
1 atm = 760 mmHg = 760 torr = 101 325 N/m^2 = 101 325 Pa
1 cal = 4.184 J (exactamente)
1 L atm = 101.325 J
1 J = 1 C × 1 V

$$?°C = (°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F}$$

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F$$

$$?K = (°C + 273.15°C)\left(\frac{1\ K}{1°C}\right)$$

Algunos prefijos utilizados con unidades SI

tera (T)	10^{12}	centi (c)	10^{-2}
giga (G)	10^{9}	mili (m)	10^{-3}
mega (M)	10^{6}	micro (μ)	10^{-6}
kilo (k)	10^{3}	nano (n)	10^{-9}
deci (d)	10^{-1}	pico (p)	10^{-12}

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA

Raymond Chang
Williams College

www.rinconmedico.net

Adaptación

Pedro Ibarra Escutia
Instituto Tecnológico de Toluca

Revisión técnica

Isaías de la Rosa Gómez
Instituto Tecnológico de Toluca

MÉXICO • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • MADRID • NUEVA YORK
SAN JUAN • SANTIAGO • SÃO PAULO • AUCKLAND • LONDRES • MILÁN • MONTREAL
NUEVA DELHI • SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TORONTO

Director Higher Education: Miguel Ángel Toledo Castellanos
Editor sponsor: Pablo E. Roig V.
Coordinadora editorial: Marcela I. Rocha Martínez
Editora de desarrollo: Ana L. Delgado Rodríguez
Supervisor de producción: Zeferino García García

Traducción: Erika Jasso Hernán D'Borneville

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra,
por cualquier medio, sin la autorización escrita del editor.

DERECHOS RESERVADOS © 2011 respecto a la primera edición en español por
McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
A Subsidiary of ***The McGraw-Hill*** *Companies, Inc.*

Edificio Punta Santa Fe
Prolongación Paseo de la Reforma 1015, Torre A
Piso 17, Colonia Desarrollo Santa Fe,
Delegación Álvaro Obregón
C.P. 01376, México, D. F.
Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 736

ISBN: 978-607-15-0541-5

Adaptado de la décima edición de: *Química* de Raymond Chang.
© 2010 McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V.

ISBN: 978-607-15-0307-7

1234567890 1098765432101

Impreso en México *Printed in Mexico*

ACERCA DEL AUTOR

Raymond Chang nació en Hong Kong y creció en Shangai y en Hong Kong. Obtuvo la licenciatura en química por la London University, en Inglaterra y se doctoró en química en la Yale University. Después de realizar su investigación posdoctoral en Washington University y enseñar durante un año en el Hunter College de la City University of New York, se unió al Departamento de Química en Williams College, donde ha enseñado desde 1968.

El profesor Chang ha prestado sus servicios en el American Chemical Society Examination Committee, el National Chemistry Olympiad Examination Committee y el Graduate Record Examinations (GRE) Committee. Es editor de la obra titulada *The Chemical Educator*. Chang ha escrito libros sobre fisicoquímica, química industrial y ciencia física. También ha participado como autor de libros sobre el idioma chino, libros infantiles de fotografías y una novela de literatura juvenil.

Para relajarse, el doctor Chang cultiva un jardín selvático, juega tenis, ping-pong, toca la armónica y practica el violín.

CONTENIDO breve

Prólogo del adaptador xviii

Prefacio xix

Nota al estudiante xxiv

1 Química. El estudio del cambio 1

2 Átomos, moléculas y iones 15

3 Relaciones de masa en las reacciones químicas 51

4 Reacciones en disolución acuosa 91

5 Teoría cuántica y la estructura electrónica de los átomos 131

6 Relaciones periódicas entre los elementos 177

7 Enlace químico I: Conceptos básicos 217

8 Enlace químico II: Geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos 253

9 Fuerzas intermoleculares y líquidos y sólidos 303

10 Equilibrio químico 325

11 Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad 361

12 Electroquímica 403

13 Metalurgia y la química de los metales 415

14 Química orgánica 439

Apéndice 1 Derivación de los nombres de los elementos A-1

Apéndice 2 Unidades para la constante de los gases A-7

Apéndice 3 Datos termodinámicos a 1 atm y 25°C A-8

Apéndice 4 Operaciones matemáticas A-13

CONTENIDO

Prólogo del adaptador xviii
Prefacio xix
Nota al estudiante xxiv

Química. El estudio del cambio 1

1.1 Química: una ciencia para el siglo XXI 2

QUÍMICA *en acción*
El helio primordial y la teoría del Big Bang 5

1.2 Clasificación de la materia 6
1.3 Los tres estados de la materia 9
1.4 Propiedades físicas y químicas de la materia 10

Desarrollo de competencias 11
Problemas especiales 12

MISTERIO *de la química*
La desaparición de los dinosaurios 12

Átomos, moléculas y iones 15

2.1 Teoría atómica 16
2.2 Estructura del átomo 17
2.3 Número atómico, número de masa e isótopos 23
2.4 La tabla periódica 25

QUÍMICA *en acción*
Distribución de los elementos en la Tierra y en los sistemas vivos 26

2.5 Moléculas y iones 27
2.6 Fórmulas químicas 29
2.7 Nomenclatura de los compuestos 33
2.8 Introducción a los compuestos orgánicos 42

Ecuaciones básicas 44
Resumen de conceptos 44
Desarrollo de competencias 44
Problemas especiales 49
Respuestas a los ejercicios de práctica 50

Relaciones de masa en las reacciones químicas 51

3.1 Masa atómica 52
3.2 Número de Avogadro y masa molar de un elemento 53
3.3 Masa molecular 57
3.4 Espectrómetro de masas 60
3.5 Composición porcentual de los compuestos 60
3.6 Determinación experimental de fórmulas empíricas 64
3.7 Reacciones químicas y ecuaciones químicas 66
3.8 Cantidades de reactivos y productos 71
3.9 Reactivo limitante 75
3.10 Rendimiento de reacción 78

QUÍMICA *en acción*
Fertilizantes químicos 80

Ecuaciones básicas 81
Resumen de conceptos 81
Desarrollo de competencias 81
Problemas especiales 90
Respuestas a los ejercicios de práctica 90

Reacciones en disolución acuosa 91

4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas 92
4.2 Reacciones de precipitación 94

QUÍMICA *en acción*
Una reacción de precipitación indeseable 99

4.3 Reacciones ácido-base 99
4.4 Reacciones de oxidación-reducción 105

QUÍMICA *en acción*
Alcoholímetro 116

4.5 Concentración de las disoluciones 117

QUÍMICA *en acción*
Metal proveniente del mar 121

Ecuaciones básicas 122
Resumen de conceptos 122
Términos básicos 122
Desarrollo de competencias 123
Problemas especiales 128
Respuestas a los ejercicios de práctica 129

MISTERIO *de la química*
¿Quién asesinó a Napoleón? 129

Teoría cuántica y la estructura electrónica de los átomos 131

5.1 De la física clásica a la teoría cuántica 132
5.2 El efecto fotoeléctrico 136
5.3 Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno 138

QUÍMICA *en acción*
Láser: la luz esplendorosa 144

5.4 La naturaleza dual del electrón 144

QUÍMICA *en acción*
Microscopia electrónica 148

5.5 Mecánica cuántica 149
5.6 Números cuánticos 150
5.7 Orbitales atómicos 153
5.8 Configuración electrónica 156
5.9 El principio de construcción 163

Ecuaciones básicas 167
Resumen de conceptos 167
Términos básicos 168
Desarrollo de competencias 168
Problemas especiales 174
Respuestas a los ejercicios de práctica 175

MISTERIO *de la química*
Descubrimiento del helio y el surgimiento y caída del coronio 175

Relaciones periódicas entre los elementos 177

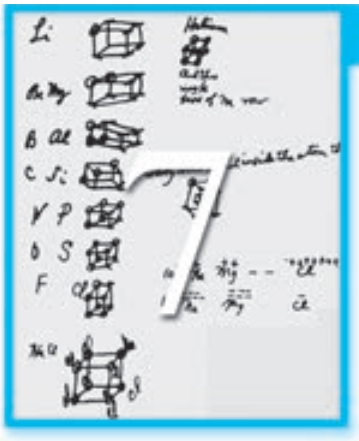
6.1 Desarrollo de la tabla periódica 178
6.2 Clasificación periódica de los elementos 180
6.3 Variaciones periódicas de las propiedades físicas 184

QUÍMICA *en acción*
¿El tercer elemento líquido? 191

6.4 Energía de ionización 191
6.5 Afinidad electrónica 195
6.6 Variación de las propiedades químicas de los elementos representativos 198

QUÍMICA *en acción*
El descubrimiento de los gases nobles 209

Ecuaciones básicas 209
Resumen de conceptos 210
Términos básicos 210
Desarrollo de competencias 210
Problemas especiales 216
Respuestas a los ejercicios de práctica 216



Enlace químico I: Conceptos básicos 217

7.1 Símbolos de puntos de Lewis 218
7.2 Enlace iónico 219
7.3 Energía reticular de los compuestos iónicos 221

QUÍMICA *en acción*
Cloruro de sodio: un compuesto iónico común e importante 225

7.4 Enlace covalente 226
7.5 Electronegatividad 229
7.6 Escritura de las estructuras de Lewis 232
7.7 Carga formal y estructura de Lewis 235
7.8 El concepto de resonancia 238
7.9 Excepciones a la regla del octeto 241

QUÍMICA *en acción*
Sólo diga NO 245

Resumen de conceptos 246
Términos básicos 247
Desarrollo de competencias 247
Problemas especiales 251
Respuestas a los ejercicios de práctica 252

Enlace químico II: Geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos 253

8.1 Geometría molecular 254
8.2 Momento dipolar 264

QUÍMICA *en acción*
Los hornos de microondas: el momento dipolar en acción 268

8.3 Teoría de enlace valencia 268
8.4 Hibridación de orbitales atómicos 272
8.5 Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples 281
8.6 Teoría de orbitales moleculares 284
8.7 Configuraciones de orbitales moleculares 287
8.8 Orbitales moleculares deslocalizados 292

QUÍMICA *en acción*
El buckybalón ¿un balón cualquiera? 294

Ecuaciones básicas 295
Resumen de conceptos 296
Términos básicos 296
Desarrollo de competencias 297
Problemas especiales 302
Respuestas a los ejercicios de práctica 302

Fuerzas intermoleculares y líquidos y sólidos 303

9.1 Teoría cinética molecular de líquidos y sólidos 304
9.2 Fuerzas intermoleculares 305
9.3 Propiedades de los líquidos 311
9.4 Estructura cristalina 314

QUÍMICA *en acción*
¿Por qué los lagos se congelan desde la superficie hacia el fondo? 315

Resumen de conceptos 322
Términos básicos 322
Desarrollo de competencias 322
Problemas especiales 324
Respuestas a los ejercicios de práctica 324

Equilibrio químico 325

10.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio 326
10.2 Escritura de las expresiones de las constantes de equilibrio 328
10.3 ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio? 340
10.4 Factores que afectan el equilibrio químico 346

QUÍMICA *en acción*
La vida a grandes alturas y la producción de hemoglobina 353

QUÍMICA *en acción*
El proceso Haber 354

Ecuaciones básicas 354
Resumen de conceptos 354
Términos básicos 355
Desarrollo de competencias 356
Problemas especiales 360
Respuestas a los ejercicios de práctica 360

Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad 361

11.1 Ácidos y bases de Brønsted 362
11.2 Propiedades ácido-base del agua 363
11.3 El pH: una medida de la acidez 365
11.4 Fuerza de los ácidos y las bases 368
11.5 Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido 372
11.6 Bases débiles y la constante de ionización de una base 378
11.7 Comparación entre los equilibrios homogéneo y heterogéneo en disolución 380
11.8 Efecto del ion común 380
11.9 Disoluciones amortiguadoras 384
11.10 Equilibrios de solubilidad 389

QUÍMICA *en acción*
Mantenimiento del pH de la sangre 390

Ecuaciones básicas 397
Resumen de conceptos 397
Términos básicos 397
Desarrollo de competencias 397
Respuestas a los ejercicios de práctica 400

MISTERIO *de la química*
Un duro bocadillo 401

Electroquímica 403

12.1 Reacciones redox 404
12.2 Celdas galvánicas 407
12.3 Baterías 409

QUÍMICA *en acción*
Energía bacteriana 412

Resumen de conceptos 413
Términos básicos 413
Desarrollo de competencias 413
Respuestas a los ejercicios de práctica 414

Metalurgia y la química de los metales 415

13.1 Presencia de los metales 416
13.2 Procesos metalúrgicos 416
13.3 Teoría de las bandas de conductividad eléctrica 422
13.4 Tendencias periódicas de las propiedades metálicas 424
13.5 Metales alcalinos 425
13.6 Metales alcalinotérreos 429
13.7 Aluminio 431

QUÍMICA *en acción*
Reciclamiento de aluminio 434

Resumen de conceptos 434
Términos básicos 435
Desarrollo de competencias 436

Química orgánica 439

14.1 Clases de compuestos orgánicos 440
14.2 Hidrocarburos alifáticos 440
14.3 Hidrocarburos aromáticos 446

QUÍMICA *en acción*
El hielo que se quema 447

14.4 Química de los grupos funcionales 449

QUÍMICA *en acción*
La industria del petróleo 455

Resumen de conceptos 457
Términos básicos 457
Desarrollo de competencias 457
Respuestas a los ejercicios de práctica 459

MISTERIO *de la química*
Desaparición de huellas digitales 460

Apéndice 1 Derivación de los nombres de los elementos A-1
Apéndice 2 Unidades para la constante de los gases A-7
Apéndice 3 Datos termodinámicos a 1 atm y 25°C A-8
Apéndice 4 Operaciones matemáticas A-13

Respuestas a problemas pares R-1
Índice analítico I-1

PRÓLOGO del adaptador

Vivimos tiempos de cambio y la educación no es ajena a este proceso. Los planes de estudio de las instituciones de educación superior se renuevan constantemente para estar a la altura de las necesidades actuales y se establecen nuevas metodologías que deben ser respaldadas con obras editoriales de calidad.

Como una contribución a esta revolución educativa, se desarrolla esta obra, dirigida al área básica, cursada en las principales escuelas de ciencias e ingeniería.

Aunado a lo anterior, nuestros reconocidos autores siguen ofreciendo el estilo científico preciso y de fácil comprensión que ha caracterizado a cada una de las obras.

Entre las principales características de esta serie, se pueden mencionar:

- Adaptación al nuevo modelo de competencias.
- Ejemplos y ejercicios renovados.
- Utilización de las tecnologías de la información y comunicación (TIC).
- Notas históricas que fundamentan los conceptos básicos.
- Notación formal de fácil accesibilidad para los alumnos.
- Estructura que contribuye a desarrollar un pensamiento lógico, heurístico y algorítmico para modelar fenómenos y resolver problemas.
- Actividades encaminadas al desarrollo de competencias genéricas, instrumentales, sistémicas y específicas.

Joel Ibarra
Instituto Tecnológico de Toluca

PREFACIO

Mi intención ha sido escribir un texto de química general que siempre ofrezca una base firme de conceptos y principios químicos, y que inculque en los estudiantes el reconocimiento de la función tan vital que la química desempeña en nuestra vida cotidiana. Es responsabilidad del autor del libro de texto ayudar tanto al estudiante como al maestro a lograr este objetivo; por eso, este libro contiene una amplia gama de temas presentados en una secuencia lógica. Siempre que ha sido posible, he intentado equilibrar la teoría y la práctica, así como ilustrar los principios básicos con ejemplos comunes.

En esta edición, mi meta ha sido crear un texto que explique con claridad conceptos abstractos, lo bastante conciso para no abrumar a los estudiantes con información extraña e innecesaria, pero lo suficientemente amplio para prepararlos para el siguiente nivel de aprendizaje. Los comentarios alentadores que he recibido de maestros y estudiantes me han convencido de la eficacia de este método.

Importante en esta edición

- Contiene muchos problemas de final de capítulo con la representación gráfica de moléculas, para poner a prueba las habilidades de comprensión conceptual y razonamiento crítico del estudiante. Los problemas más desafiantes se incluyen bajo la sección "Desarrollo de competencias".
- En el *capítulo 8* se incluyeron diagramas orbitales moleculares generados por computadora.

Resolución de problemas

Desarrollar las habilidades de resolución de problemas siempre ha sido uno de los objetivos primordiales de este texto. Las dos principales categorías de instrumentos para el aprendizaje son los ejemplos solucionados y los problemas de final de capítulo. Muchos de ellos presentan piezas adicionales de conocimiento y permiten al estudiante enfrentarse con un problema que un químico resolvería. Los ejemplos y problemas muestran a los estudiantes el mundo real de la química y aplicaciones para las situaciones cotidianas.

- **Ejemplos resueltos** siguen una estrategia probada de resolución paso por paso y su solución.
  - — **Enunciación del problema** es la presentación de los datos necesarios para resolver el problema con base en la pregunta formulada.
  - — **Estrategia** es un plan o método cuidadosamente diseñado para tener una importante función didáctica.
  - — **Solución** es el proceso de resolver por etapas un problema determinado.
  - — **Verificación** permite al estudiante verificar y comparar con la fuente de información para asegurarse de que la respuesta sea razonable.
  - — **Ejercicio de práctica** ofrece la oportunidad de resolver un problema similar con el fin de obtener destreza en la resolución de este tipo de problemas. La nota al margen enlista problemas similares adicionales para trabajar en la sección de problemas al final del capítulo.

- **Problemas de final de capítulo** están organizados de varias formas. Cada sección comprendida debajo de un encabezado temático comienza con "Preguntas de repaso" seguidas por "Problemas". La sección de "Problemas adicionales" ofrece más problemas no organizados por secciones. Por último, la sección "Problemas especiales" contiene problemas con un mayor grado de dificultad.

Visualización

- **Gráficas y diagramas de flujo** son importantes en ciencia. En *Fundamentos de química*, los diagramas de flujo muestran el proceso mental de un concepto y las gráficas presentan datos para comprender el concepto.
- **Representación molecular** aparece en varios formatos y tiene diferentes funciones. Los modelos moleculares ayudan a visualizar las distribuciones atómicas tridimensionales de las moléculas. Finalmente, la representación macroscópica a microscópica, ayuda a los estudiantes a comprender procesos en el nivel molecular.
- **Fotografías** ayudan a los estudiantes a familiarizarse con los químicos y a comprender cómo se presentan realmente las reacciones químicas.
- **Imágenes de aparatos** permiten al estudiante visualizar la distribución real de un laboratorio químico.

Ayudas para el estudio

Herramientas didácticas

Fundamentos de química abunda en ayudas didácticas útiles que se deben usar de manera constante para reforzar la comprensión de los conceptos químicos.

- **Notas al margen** se utilizan para dar sugerencias, pistas e información con el fin de enriquecer la base cognitiva del estudiante.
- **Ejemplos resueltos** junto con el "Ejercicio de práctica", son una herramienta didáctica muy importante para el dominio de la química. Los pasos para la resolución de problemas guían al estudiante a través del pensamiento crítico necesario para dominar esta materia. Usar esquemas lo ayudará a comprender el funcionamiento interno de un problema. Una nota al margen muestra problemas similares en la sección de problemas al final del capítulo, lo que permite aplicar un nuevo enfoque a otros problemas del mismo tipo. Las respuestas a los "Ejercicios de práctica" se presentan al final de los problemas del capítulo.
- **Revisión de conceptos** permite al estudiante evaluar si ha comprendido el concepto presentado en cada sección.
- **Ecuaciones básicas** se presentan dentro de cada capítulo y se resaltan para captar la atención del estudiante en cuanto al material que necesita comprender y recordar. También se presentan como parte del resumen de cada capítulo y son fácilmente identificables para fines de repaso y estudio.
- **Resumen de conceptos** ofrece un repaso rápido de los conceptos presentados y analizados a detalle dentro de cada capítulo.
- **Palabras clave** son listas de todos los términos importantes para ayudar al estudiante a comprender el lenguaje de la química.

Ponga a prueba sus conocimientos

- **Revisión de conceptos** permite al estudiante hacer una pausa y poner a prueba su comprensión del concepto presentado y analizado en determinada sección.

- **Problemas de final de capítulo** permiten al estudiante poner en práctica sus habilidades de pensamiento crítico y resolución de problemas. Los problemas se dividen en diferentes tipos:
  - — Por sección de capítulo. Desde las "Preguntas de repaso" que ponen a prueba la comprensión conceptual básica, hasta los "Problemas" que prueban la habilidad del estudiante para la resolución de problemas pertenecientes a esa sección particular del capítulo.
  - — Los "Problemas adicionales" utilizan el lenguaje obtenido de las diferentes secciones y capítulos previos para su resolución.
  - — La sección de "Problema especial" contiene problemas más difíciles idóneos para proyectos grupales.

Relevancia práctica

En todo el libro se presentan ejemplos interesantes de las diferentes manifestaciones cotidianas de la química. Se usan analogías para ayudar a mejorar la comprensión de conceptos químicos abstractos.

- **Problemas de final de capítulo** presentan muchas preguntas relevantes para el estudiante. Ejemplos: ¿Por qué en ocasiones los entrenadores de natación vierten una gota de alcohol en el oído de los nadadores para extraer el agua? ¿Cómo se estima la presión en un envase de refresco carbonatado antes de destaparlo?
- **Química en acción** son recuadros que aparecen en cada capítulo y que presentan una variedad de temas, cada uno con su propia historia de la manera en que la química puede afectar una parte de la vida. El estudiante aprenderá aspectos de la ciencia del buceo y la medicina nuclear, entre muchos otros temas interesantes.
- **Misterio químico** presenta al estudiante un caso misterioso. Varias preguntas químicas ofrecen pistas acerca de cómo se podría resolver el misterio. "Misterio químico" fomentará un grado de nivel de pensamiento crítico gracias a los pasos básicos para la resolución de problemas desarrollados a lo largo del texto.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a los siguientes revisores y participantes de simposios cuyos comentarios fueron muy valiosos para mí en la preparación de esta revisión:

Michael Abraham *University of Oklahoma*
Michael Adams *Xavier University of Louisiana*
Elizabeth Aerndt *Community College of Rhode Island*
Francois Amar *University of Maine*
Taweechai Amornsakchai, *Mahidol University*
Dale E. Arrington *Colorado School of Mines*
Mufeed M. Basti *North Carolina A&T State University*
Laurance Beauvais *San Diego State University*
Vladimir Benin *University of Dayton*
Miriam Bennett *San Diego State University*
Christine V. Bilicki *Pasadena City College*
John J. Blaha *Columbus State Community College*
Mary Jo Bojan *Pennsylvania State University*
Steve Boone *Central Missouri State University*
Timothy Brewer *Eastern Michigan University*
Michelle M. Brooks *College of Charleston*
Philip Brucat *University of Florida*
John D. Bugay *Kilgore College*
Maureen Burkhart *Georgia Perimeter College*
William Burns *Arkansas State University*
Stuart Burris *Western Kentucky University*
Les Butler *Louisiana State University*
Bindu Chakravarty *Houston Community College*
Liwei Chen *Ohio University*
Tom Clausen *University of Alaska-Fairbanks*
Allen Clabo *Francis Marion University*
Barbara Cole *University of Maine*
W. Lin Coker III *Campbell University*

Darwin Dahl *Western Kentucky University*
Erin Dahlke *Loras College*
Gary DeBoer *LeTourneau University*
Dawn De Carlo *University of Northern Iowa*
Richard Deming *California State University-Fullerton*
Gregg Dieckman *University of Texas at Dallas*
Michael Doughty *Southeastern Louisiana University*
Bill Durham *University of Arkansas*
David Easter *Texas State University-San Marcos*
Deborah Exton *University of Oregon*
David Frank *California State University-Fresno*
John Gelder *Oklahoma State University*
Leanna C. Giancarlo *University of Mary Washington*
Kenneth Goldsby *Florida State University*
Eric Goll *Brookdale Community College*
John Gorden *Auburn University*
Todor Gounev *University of Missouri-Kansas City*
Thomas Gray *University of Wisconsin-Whitewater*
Alberto Haces *Florida Atlantic University*
Michael Hailu *Columbus State Community College*
Randall Hall *Louisiana State University*
Ewan Hamilton *Ohio State University at Lima*
Gerald Handschuh *Kilgore College*
Michael A. Hauser *St. Louis Community College*
Daniel Lee Heglund *South Dakota School of Mines*
Brad Herrick *Colorado School of Mines*
Huey Hoon HNG, *Nanyang Technological University*
Byron E. Howell *Tyler Junior College*
Lee Kim Hun, *NUS High School of Math and Science*
Tara Hurt *East Mississippi Community College*
Wendy Innis-Whitehouse *University of Texas at Pan American*
Jongho Jun, *Konkuk University*
Jeffrey Keaffaber *University of Florida*
Michael Keck *Emporia State University*
MyungHoon Kim *Georgia Perimeter College*
Jesudoss Kingston *Iowa State University*
Pamela Kraemer *Northern Virginia Community College*
Bette A. Kreuz *University of Michigan-Dearborn*
Jothi V. Kumar *North Carolina A&T State University*
Joseph Kushick *Amherst College*
Richard H. Langley *Stephen F. Austin State University*
William Lavell *Camden County College*
Daniel B. Lawson *University of Michigan-Dearborn*
Young Sik Lee, *Kyung Hee University*
Clifford LeMaster *Ball State University*
Neocles Leontis *Bowling Green State University*
Alan F. Lindmark *Indiana University Northwest*
Teh Yun Ling, *NUS High School of Maths and Science*
Arthur Low *Tarleton State University*
Jeanette Madea *Broward Community College*
Steve Malinak *Washington Jefferson College*
Diana Malone *Clarke College*
C. Michael McCallum *University of the Pacific*
Lisa McCaw *University of Central Oklahoma*
Danny McGuire *Carmeron University*
Scott E. McKay *Central Missouri State University*
John Milligan *Los Angeles Valley College*
Jeremy T. Mitchell-Koch *Emporia State University*
John Mitchell *University of Florida*
John T. Moore *Stephan F. Austin State University*
Bruce Moy *College of Lake County*
Richard Nafshun *Oregon State University*
Jim Neilan *Volunteer State Community College*
Glenn S. Nomura *Georgia Perimeter College*
Frazier Nyasulu *Ohio University*
MaryKay Orgill *University of Nevada-Las Vegas*
Jason Overby *College of Charleston*
M. Diane Payne *Villa Julie College*
Lester L. Pesterfield *Western Kentucky University*
Richard Petersen *University of Memphis*
Joanna Piotrowska *Normandale Community College*
Amy Pollock *Michigan State University-East Lansing*
William Quintana *New Mexico State University*
Edward Quitevis *Texas Tech University*
Jeff Rack *Ohio University*
Lisa Reece *Ozarks Technical Community College*
Michelle Richards-Babb *West Virginia University*
Jim D. Roach *Emporia State University*
Rojrit Rojanathanes, *Chulalongkorn University*
Steve Rowley *Middlesex County College*
Kresimir Rupnik *Louisiana State University*
Somnath Sarkar *Central Missouri State University*
Jerry Sarquis *Miami University*
Susan Scheble *Metropolitan State College of Denver*
Raymond Scott *University of Mary Washington*
Thomas Selegue *Pima Community College*
Sheila R. Smith *University of Michigan-Dearborn*
David Speckhard *Loras College*
Rick Spinney *Ohio State University*
David Son *Southern Methodist University*
Larry O. Spreer *University of the Pacific*

Shane Street *University of Alabama*
Satoshi Takara *University of Hawaii*
Kimberly Trick *University of Dayton*
Bridget Trogden *Mercer University*
Cyriacus Uzomba *Austin Community College*
John B. Vincent *University of Alabama*
Thomas Webb *Auburn University*
Lyle Wescott *University of Mississippi*
Wayne Wesolowski *University of Arizona*
Ken Williams *Francis Marion University*
W.T. Wong, *The University of Hong Kong*
Troy Wood *University of Buffalo*
Gloria A. Wright *Central Connecticut State University*
Stephanie Wunder *Temple University*
Christine Yerkes *University of Illinois*
Timothy Zauche *University of Wisconsin-Platteville*
William Zoller *University of Washington*

También agradezco a las siguientes personas por todos sus comentarios y sugerencias:
Mufeed Basti *North Carolina A&T*
Ken Goldsby *Florida State University*
John Hagen *California Polytechnic University*
Joseph Keane *Muhlenberg College*
Richard Nafshun *Oregon State University*
Michael Ogawa *Bowling Green State University*
Jason Overby *College of Charleston*
John Pollard *University of Arizona*
William Quintana *New Mexico State University*
Troy Wood *University of Buffalo*
Kim Woodrum *University of Kentucky*

También me gustaría agradecer al doctor Enrique Peacock-Lopez y Desire Gijima por los diagramas orbitales generados por computadora del capítulo 8.

Como siempre, me he beneficiado de las discusiones con mis colegas del Williams College y de la correspondencia con los profesores de ahí y del extranjero.

Es un placer agradecer el apoyo que me han otorgado los siguientes miembros de la división de Higher Education de McGraw-Hill: Tammy Ben, Doug Dinardo, Chad Grall, Kara Kudronowicz, Mary Jane Lampe, Marty Lange, Michael Lange, Kent Peterson y Kurt Strand. En particular, me gustaría mencionar a Gloria Schiesl por supervisar la producción, a David Hash por el diseño del libro, a John Leland por la investigación fotográfica, a Daryl Bruflodt y Judi David por el formato multimedia y a Todd Turner, gerente de marketing, por sus sugerencias y aliento. Vaya también mi agradecimiento a mis editores comerciales Tami Hodge y Thomas Timp, por sus consejos y ayuda. Por último, mi agradecimiento especial a Shirley Oberbroeckling, la editora de desarrollo, por su cuidado y entusiasmo en el proyecto, y la supervisión en cada etapa de la elaboración de esta edición.

Fundamentos de química es una adaptación del libro *Química*, décima edición, de Chang, el cual se benefició con la revisión técnica de los siguientes profesores:

Rodolfo Álvarez Manzo, *Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.*

Silvia Ponce López, *Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores, de Monterrey, Campus Monterrey.*

Rosa Zugazagoitia Herranz, *Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco.*

NOTA al estudiante

La química general suele considerarse como una materia más difícil que las demás. En cierto sentido esto es justificable por una razón: la química tiene un vocabulario muy especializado. En primer lugar, estudiar química es como aprender un nuevo idioma. Además, algunos de sus conceptos son abstractos. Sin embargo, si es perseverante completará este curso exitosamente y hasta es posible que lo disfrute. Aquí le presento algunas sugerencias que lo ayudarán a formar buenos hábitos de estudio y a dominar el material de este libro.

- Asista regularmente a clases y tome apuntes detallados.
- Si es posible, repase a diario los apuntes de los temas que se cubrieron ese día en clase. Utilice su libro para complementar sus notas.
- Pensamiento crítico. Pregúntese si realmente comprendió el significado de un término o el uso de una ecuación. Una buena forma de probar lo que ha aprendido es explicar un concepto a un compañero de clases o a otra persona.
- No dude en pedir ayuda al maestro o a su asistente.

Las herramientas de esta edición de *Fundamentos de química* están diseñadas para permitirle aprovechar mejor su curso de química general. La siguiente guía explica cómo obtener el mayor provecho del texto, la tecnología y otras herramientas.

- Al final de cada capítulo, encontrará un resumen de conceptos, ecuaciones básicas y una lista de términos clave, todo lo cual le servirá como un repaso para los exámenes.
- Los términos clave están acompañados de la página donde aparecen, de manera que pueda remitirse al capítulo y estudie su contexto.
- Un estudio detallado de los ejemplos solucionados en cada capítulo mejorará su capacidad para analizar problemas y hacer los cálculos necesarios para resolverlos. También, tómese el tiempo para resolver el ejercicio de práctica que sigue a cada ejemplo y asegúrese de que ha entendido cómo resolver el tipo de problema ilustrado en el ejemplo. Las respuestas a los ejercicios de práctica aparecen al final de cada capítulo, después de la lista de problemas. Como práctica adicional, puede recurrir a problemas similares como los que aparecen al margen del ejemplo.
- Las preguntas y problemas al final del capítulo están organizados por secciones.
- En el índice podrá encontrar rápidamente conceptos cuando esté resolviendo problemas o estudiando temas relacionados en diferentes capítulos.

Si sigue estas sugerencias y cumple asiduamente con sus tareas, encontrará que la química es una materia desafiante, pero menos difícil y mucho más interesante de lo que esperaba.

—Raymond Chang

Química
El estudio del cambio

Un globo lleno de hidrógeno explota al calentarlo con una flama. El hidrógeno gaseoso reacciona con el oxígeno que está en el aire para formar vapor de agua. La química es el estudio de las propiedades de la materia y de los cambios que ésta experimenta. Los modelos muestran las moléculas de hidrógeno, oxígeno y agua.

1

El ideograma chino para el término química significa “el estudio del cambio”.

1.1 Química: una ciencia para el siglo XXI

La ***química*** es *el estudio de la materia y los cambios que ocurren en ella*. Es frecuente que se le considere como la ciencia central, ya que los conocimientos básicos de química son indispensables para los estudiantes de biología, física, geología, ecología y muchas otras disciplinas. De hecho, la química es parte central de nuestro estilo de vida; a falta de ella, nuestra vida sería más breve en lo que llamaríamos condiciones primitivas, sin automóviles, electricidad, computadoras, discos compactos y muchas otras comodidades modernas.

Aunque la química es una ciencia antigua, sus fundamentos modernos se remontan al siglo XIX, cuando los adelantos intelectuales y tecnológicos permitieron que los científicos separaran sustancias en sus componentes y, por tanto, explicaran muchas de sus características físicas y químicas. El desarrollo acelerado de tecnología cada vez más refinada durante el siglo XX nos brindó medios cada vez mayores para estudiar lo que es inapreciable a simple vista. El uso de las computadoras y microscopios especiales, por citar un ejemplo, permite que los químicos analicen la estructura de los átomos y las moléculas (las unidades fundamentales en las que se basa el estudio de la química) y diseñen nuevas sustancias con propiedades específicas, como fármacos y productos de consumo no contaminantes.

En este principio del siglo XXI conviene preguntarnos qué función tendrá la ciencia central en esta centuria. Es casi indudable que la química mantendrá una función fundamental en todas las áreas de la ciencia y la tecnología. Antes de profundizar en el estudio de la materia y su transformación, consideremos algunas fronteras que los químicos exploran actualmente (figura 1.1). Sin importar las razones por las que tome un curso de introducción a la química, el conocimiento adecuado de esta disciplina le permitirá apreciar sus efectos en la sociedad y en usted.

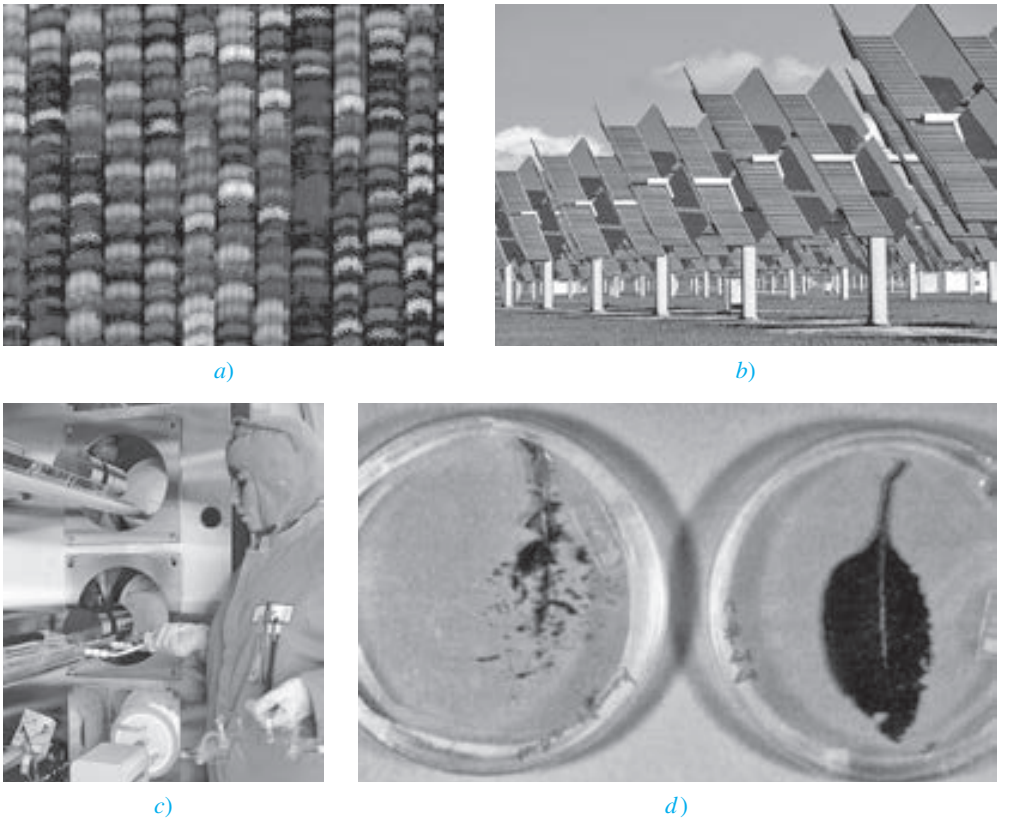
Salud y medicina

Tres logros importantes en el siglo XX han permitido la prevención y tratamiento de enfermedades. Se trata de medidas de salud pública que establecieron sistemas sanitarios para proteger a numerosas personas contra enfermedades infecciosas; la cirugía con anestesia, que ha posibilitado a los médicos curar enfermedades posiblemente mortales, como la apendicitis, y el advenimiento de vacunas y antibióticos, que hicieron factible la prevención de enfermedades causadas por microorganismos. La terapia génica al parecer será la cuarta revolución en la medicina. (Los genes son la unidad básica de la herencia.) Se cuentan por miles las enfermedades conocidas, entre ellas la fibrosis quística y la hemofilia, ocasionadas por un daño heredado de un solo gen. Muchos otros padecimientos, como cáncer, enfermedades cardiacas, sida y artritis, resultan hasta cierto punto de alteraciones de uno o más genes relacionados con los sistemas de defensa del organismo. En la terapia génica se inserta un gen sano específico en las células del paciente para curar o aminorar esos trastornos. A fin de ejecutar esos procedimientos, el médico debe tener conocimientos sólidos de las propiedades químicas de los componentes moleculares implicados. La descodificación del genoma humano, que comprende todo el material genético de nuestro organismo y desempeña una función esencial en la terapia génica, se basa principalmente en técnicas químicas.

Los químicos de la industria farmacéutica investigan fármacos potentes con pocos o nulos efectos adversos para el tratamiento del cáncer, sida y muchas otras enfermedades, además de fármacos para aumentar el número de trasplantes exitosos de órganos. En una escala más amplia, mejorar nuestra comprensión sobre el mecanismo del envejecimiento permitirá lograr esperanza de vida más prolongada y saludable para los habitantes del planeta.

Energía y ambiente

La energía es un producto secundario de muchos procesos químicos, y al continuar el aumento en su demanda, tanto en países industrializados, entre ellos Estados Unidos, como en nacio-



a) *b*) *c*) *d*)

Figura 1.1 *a*) Salida de datos de un equipo automatizado secuenciador de ADN. Cada línea muestra una secuencia obtenida de muestras distintas de ADN. *b*) Celdas fotovoltaicas. *c*) Oblea de silicio en fabricación. *d*) La hoja de la izquierda se tomó de una planta de tabaco no sometida a ingeniería genética y expuesta a la acción del gusano del tabaco. La hoja de la derecha sí fue sometida a ingeniería genética y apenas la atacaron los gusanos. Es factible aplicar la misma técnica para proteger las hojas de otros tipos de plantas.

nes en vías de desarrollo, como China, los químicos intentan activamente encontrar nuevas fuentes de energía. En la actualidad, las principales fuentes de energía son los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Las reservas estimadas de estos combustibles durarán otros 50 a 100 años con el ritmo actual de consumo, por lo que es urgente encontrar fuentes alternas.

La energía solar al parecer es una fuente viable de energía para el futuro. Cada año, la superficie terrestre recibe de la luz solar alrededor de 10 veces la energía contenida en todas las reservas conocidas de carbón, petróleo, gas natural y uranio combinadas. Sin embargo, gran parte de esa energía se "desperdicia" al reflejarse hacia el espacio exterior. En los últimos 30 años, las intensas actividades de investigación han mostrado que la energía solar puede aprovecharse con efectividad de dos maneras. Una de ellas es su conversión directa en electricidad mediante el uso de dispositivos llamados *celdas fotovoltaicas*. La otra consiste en usar la luz solar para obtener hidrógeno a partir del agua. Luego, el hidrógeno alimenta a una *celda combustible* para generar electricidad. Aunque se han logrado adelantos en los conocimientos del proceso científico de conversión de la energía solar en electricidad, la tecnología todavía no ha mejorado al punto de que sea factible producir electricidad en gran escala y con costo económicamente aceptable. Sin embargo, se ha predicho que para el año 2050 la energía solar satisfará más de 50% de las necesidades energéticas.

Otra posible fuente de energía es la fisión nuclear, si bien el futuro de la industria nuclear en Estados Unidos y otros países es incierto a causa de preocupaciones ambientalistas sobre los desechos radiactivos de los procesos de fisión. Los químicos pueden ayudar en el mejo-

ramiento del destino final de los desechos nucleares. La fusión nuclear, el proceso que ocurre en el Sol y otras estrellas, genera enormes cantidades de energía sin producir muchos desechos radiactivos peligrosos. Al cabo de otro medio siglo, es probable que la fusión nuclear se convierta en una fuente significativa de energía.

La producción y utilización de la energía se relacionan estrechamente con la calidad del ambiente. Una desventaja importante de quemar combustibles fósiles es que se produce dióxido de carbono, que es uno de los *gases de invernadero* (es decir, los que promueven el calentamiento de la atmósfera terrestre), además de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, que producen la lluvia ácida y el esmog. (El aprovechamiento de la energía solar no tiene esos efectos nocivos en el ambiente.) El uso de automóviles eficientes en el consumo de combustibles y de convertidores catalíticos más efectivos debe permitir una reducción considerable de las emisiones automotrices nocivas y el mejoramiento de la calidad de la atmósfera en las áreas con tránsito vehicular intenso. Además, debe aumentar el uso de automóviles eléctricos equipados con baterías duraderas y de automóviles híbridos, alimentados por baterías y gasolina, lo que ayudará a minimizar la contaminación atmosférica.

Materiales y tecnología

La investigación y el desarrollo de la química en el siglo XX han generado nuevos materiales con efecto de mejoramiento profundo de la calidad de vida y han ayudado a la tecnología de diversas maneras. Unos cuantos ejemplos son los polímeros (incluidos el caucho y el nailon), la cerámica (como la que se usa en utensilios de cocina), los cristales líquidos (como los de las pantallas electrónicas), los adhesivos (como los usados en notas adherentes) y los materiales de recubrimiento (por ejemplo, las pinturas de látex).

¿Qué nos reserva el futuro cercano? Algo muy probable es el uso de materiales *superconductores* a temperatura ambiente. La electricidad se conduce por cables de cobre, que no son conductores perfectos. Por consiguiente, casi 20% de la energía eléctrica se pierde en forma de calor entre la planta generadora de electricidad y los hogares u oficinas, lo que constituye un desperdicio enorme. Los superconductores son materiales desprovistos de resistencia eléctrica, y por tanto conducen la electricidad sin pérdida de energía. Aunque el fenómeno de la superconductividad a temperaturas muy bajas (más de 400 grados Fahrenheit por debajo del punto de congelación del agua) se ha conocido durante más de 90 años, un adelanto importante a mediados del decenio de 1980 reveló que es posible fabricar materiales que actúen como superconductores a la temperatura ambiente o cerca de ella. Los químicos han ayudado en el diseño y síntesis de nuevos materiales promisorios en dicha búsqueda. En los 30 años siguientes, veremos la aplicación en gran escala de superconductores a altas temperaturas en la resolución de imágenes por resonancia magnética (IRM), trenes de levitación magnética y fusión nuclear.

Si fuera necesario mencionar un adelanto tecnológico que ha conformado nuestras vidas más que ningún otro, habría que señalar a las computadoras. El "motor" que impulsa la revolución de las computadoras es el microprocesador, el diminuto chip de silicio que ha servido de base para numerosas invenciones, como las computadoras portátiles y aparatos de fax. La eficiencia de los microprocesadores se juzga según la velocidad con la que realizan operaciones matemáticas, como la suma. El ritmo del progreso es tal que desde su advenimiento se ha duplicado la velocidad de los microprocesadores cada 18 meses. La calidad de un microprocesador depende de la pureza del chip de silicio y de la capacidad para agregar la cantidad necesaria de otras sustancias, situación en que los químicos desempeñan una función importante en la investigación y desarrollo de chips de silicio. En el futuro, los científicos empezarán a explorar las perspectivas de la "computación molecular", es decir, la sustitución del silicio con moléculas. Las ventajas radican en que puede lograrse que ciertas moléculas respondan a la luz, no a los electrones, con lo que se tendrían computadoras ópticas, no electrónicas. Con base en la ingeniería genética apropiada, los científicos pueden sintetizar esas moléculas con microorganismos, que sustituirían a grandes fábricas. Las computadoras ópticas también tendrían una capacidad mucho mayor de almacenamiento que las electrónicas.

Alimentos y agricultura

¿Cómo alimentar a la creciente población mundial? En países pobres, casi 80% de la fuerza laboral se dedica a la producción agrícola y la mitad del presupuesto familiar promedio se gasta en alimentos. Ello constituye una carga enorme para los recursos de esas naciones. Los factores que afectan la producción agrícola son la riqueza del suelo, los insectos y enfermedades que dañan los cultivos, y otras plantas que compiten por los nutrientes. Además de la irrigación, los agricultores recurren a fertilizantes y plaguicidas para mejorar la productividad de sus cultivos. Desde el decenio de 1950, el tratamiento de los cultivos infestados por plagas ha consistido a veces en la aplicación indiscriminada de compuestos químicos potentes. Es frecuente que tales medidas hayan tenido efectos nocivos graves en el ambiente. Inclusive el uso excesivo de fertilizantes es dañino para el suelo, el agua y el aire.

A fin de satisfacer la demanda de alimentos en el siglo XXI, deben idearse estrategias novedosas para la actividad agrícola. Se ha demostrado ya que con la biotecnología es posible obtener cultivos más abundantes y de mejor calidad. Estas técnicas se han aplicado a muchos productos agrícolas, no sólo para mejorar su producción, sino también para obtener más cosechas anuales. Por ejemplo, se sabe que cierta bacteria produce una proteína tóxica para las orugas que comen hojas. La inclusión del gen que codifica la toxina en las plantas cultivadas les brinda protección contra ellas, de modo que no se requieran los pesticidas. Los investigadores también han encontrado la forma de prevenir la reproducción de las plagas de insectos. Los insectos se comunican entre sí al emitir moléculas especiales, llamadas feromonas, ante las cuales reaccionan. La identificación y la síntesis de feromonas implicadas en el apareamiento permiten interferir en el ciclo reproductivo normal de plagas comunes, por ejemplo, al inducir el apareamiento reproductivo prematuro de los insectos o engañar a las hembras para que copulen con machos estériles. En adición, los químicos pueden idear formas de aumentar la producción de fertilizantes menos dañinos para el ambiente y sustancias que eliminen selectivamente las hierbas nocivas.

QUÍMICA *en acción*

El helio primordial y la teoría del Big Bang

¿De dónde venimos? ¿Cómo se originó el universo? Los seres humanos nos hemos hecho estas preguntas desde que tenemos capacidad de raciocinio. La búsqueda de respuestas constituye un ejemplo del método científico.

En el decenio de 1940, el físico ruso-estadounidense George Gamow planteó la hipótesis de que el universo se inició miles de millones de años atrás con una explosión gigantesca, el *Big Bang*. En esos primeros momentos, el universo ocupaba un volumen diminuto y su temperatura era más alta de lo imaginable. Esta brillante bola de fuego de radiación mezclada con partículas microscópicas de materia se enfrió gradualmente, hasta que se formaron los átomos. Por la influencia de la fuerza de gravedad, estos átomos se agruparon para formar miles de millones de galaxias, incluida la nuestra, la Vía Láctea.

El concepto de Gamow es interesante y muy provocativo. Se ha puesto a prueba experimentalmente de diversas

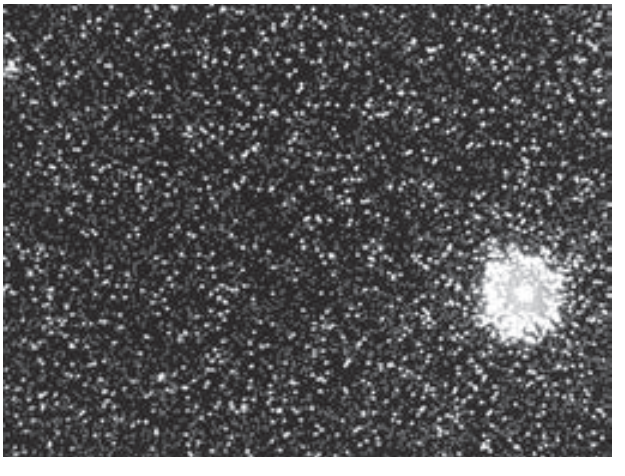


Foto de alguna galaxia distante, incluyendo la posición de un quasar.

maneras. Por principio de cuentas, las mediciones demostraron que el universo está en expansión, es decir, que las galaxias se alejan unas de otras a gran velocidad. Este hecho es compatible con el nacimiento explosivo del universo. Al imaginar tal expansión en retroceso, como cuando se rebobina una película, los astrónomos han deducido que el universo se inició hace unos 13 000 millones de años. La segunda observación que sustenta la hipótesis de Gamow es la *detección de radiación cósmica de fondo*. A lo largo de miles de millones de años, ¡el universo inimaginablemente caliente se ha enfriado hasta una temperatura de 3 K (o sea, −270°C)! A esta temperatura, gran parte de la energía corresponde a la región de microondas. Puesto que el *Big Bang* habría ocurrido simultáneamente en todo el diminuto volumen del universo en formación, la radiación que generó debe haber llenado todo el universo. Así pues, la radiación debe ser la misma en todo el universo que observamos. De hecho, las señales de microondas que registran los astrónomos son *independientes* de la dirección.

El tercer dato que sustenta la hipótesis de Gamow es el descubrimiento del helio primordial. Los científicos piensan que el helio y el hidrógeno (los elementos más ligeros) fueron los primeros que se formaron en las etapas iniciales de la evolución cósmica. (Se cree que otros elementos más pesados, como el carbono, nitrógeno y oxígeno, se formaron más adelante por reacciones nucleares en las que participaron el hidrógeno y el helio, en el centro de las estrellas.) De ser así, un gas difuso formado por hidrógeno y helio se habría diseminado por todo el universo naciente antes de que se formaran muchas de las galaxias. En 1995, los astrónomos que analizaron la luz ultravioleta proveniente de un lejano *quasar* (poderosa fuente de luz y de señales de radio que se considera como una galaxia en explosión en el borde del universo) descubrieron que una parte de la luz era absorbida por los átomos de helio en su trayecto a la Tierra. Puesto que el quasar en cuestión dista de nuestro planeta más de 10 000 millones de años luz (un año luz es la distancia que recorre la luz en un año), la luz que llega a la Tierra corresponde a fenómenos que ocurrieron hace más de 10 000 millones de años. ¿Por qué el hidrógeno no fue el elemento más abundante que se detectó? El átomo de hidrógeno tiene un solo electrón, que se desprende por la luz de un quasar en el proceso llamado *ionización*. Los átomos de hidrógeno ionizados no pueden absorber en absoluto la luz del quasar. Por otra parte, el átomo de helio tiene dos electrones. La radiación puede quitarle al helio uno de sus electrones; pero no siempre ambos. Los átomos de helio ionizados todavía absorben luz y, por tanto, son detectables.

Los defensores de la explicación de Gamow se regocijaron ante la detección de helio en los confines distantes del universo. En reconocimiento de todos los datos sustentadores, los científicos ahora se refieren a la hipótesis de Gamow como teoría del Big Bang.

1.2 Clasificación de la materia

Al principio del capítulo definimos la química como el estudio de la materia y los cambios que experimenta. La ***materia*** es *todo lo que ocupa espacio y tiene masa*. La materia incluye lo que podemos ver y tocar (como el agua, la tierra y los árboles) y lo que no podemos ver ni tocar (como el aire). Así pues, todo en el universo tiene una conexión "química".

Los químicos distinguen varios subtipos de materia con base en su composición y propiedades. La clasificación de la materia incluye sustancias, mezclas, elementos y compuestos, además de los átomos y moléculas, que estudiaremos en el capítulo 2.

Sustancias y mezclas

Una ***sustancia*** es *una forma de materia que tiene composición definida (constante) y propiedades distintivas*. Son ejemplos de ello el agua, amoniaco, azúcar de mesa (sacarosa), oro y oxígeno. Las sustancias difieren entre sí por su composición y se pueden identificar según su aspecto, color, sabor y otras propiedades.

Una ***mezcla*** es *una combinación de dos o más sustancias en la que éstas conservan sus propiedades*. Algunos ejemplos familiares de ello son el aire, las bebidas gaseosas, la leche y el cemento. Las mezclas no poseen composición constante. Por tanto, las muestras de aire obtenidas en distintas ciudades probablemente diferirán en su composición a causa de diferencias de altitud, contaminación atmosférica, etcétera.

Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas. Cuando se disuelve una cucharada de azúcar en agua, se obtiene una ***mezcla homogénea***, en la que *la composición de la mezcla es uniforme*. Sin embargo, al mezclar arena con virutas de hierro, tanto una como las otras se

a)

b)

Figura 1.2 *a*) La mezcla contiene virutas de hierro y arena. *b*) Un imán permite separar las virutas de hierro de la mezcla. Esta misma técnica se usa en mayor escala para separar hierro y acero de objetos no magnéticos, como aluminio, vidrio y plásticos.

mantienen separadas (figura 1.2). En tal caso, se habla de una ***mezcla heterogénea*** porque *su composición no es uniforme*.

Cualquier mezcla, sea homogénea o heterogénea, se puede formar y luego separar por medios físicos en sus componentes puros sin cambiar la identidad de tales componentes. Así pues, el azúcar se puede recuperar de una disolución acuosa al calentar esta última y evaporarla por completo. La condensación del vapor permite recuperar el agua. En cuanto a la separación de la mezcla hierro-arena, es posible usar un imán para separar las virutas de hierro, ya que el imán no atrae a la arena misma [figura 1.2*b*)]. Después de la separación, los componentes de la mezcla tendrán la misma composición y propiedades que al principio.

Elementos y compuestos

Las sustancias pueden ser elementos o compuestos. Un ***elemento*** es *una sustancia que no se puede separar en otras más sencillas por medios químicos*. Hasta la fecha se han identificado 117 elementos. La mayoría de ellos se encuentran de manera natural en la Tierra. Los otros se han obtenido por medios científicos mediante procesos nucleares.

TABLA 1.1 Algunos elementos comunes y sus símbolos

Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo
Aluminio	Al	Cromo	Cr	Oro	Au
Arsénico	As	Estaño	Sn	Oxígeno	O
Azufre	S	Flúor	F	Plata	Ag
Bario	Ba	Fósforo	P	Platino	Pt
Bismuto	Bi	Hidrógeno	H	Plomo	Pb
Bromo	Br	Hierro	Fe	Potasio	K
Calcio	Ca	Magnesio	Mg	Silicio	Si
Carbono	C	Manganeso	Mn	Sodio	Na
Cloro	Cl	Mercurio	Hg	Tungsteno	W
Cobalto	Co	Níquel	Ni	Yodo	I
Cobre	Cu	Nitrógeno	N	Zinc	Zn

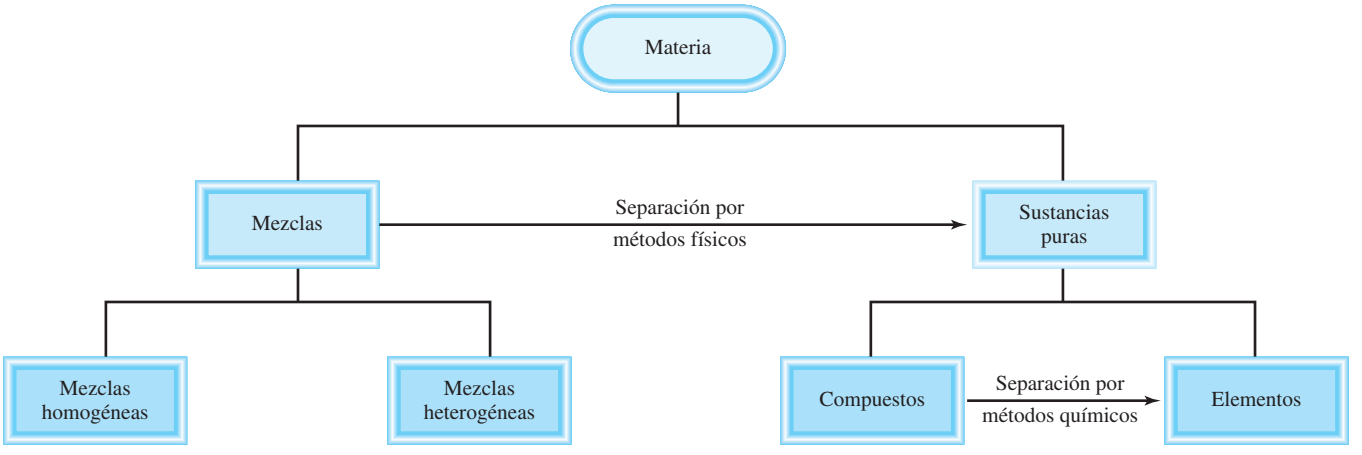


Figura 1.3 Clasificación de la materia.

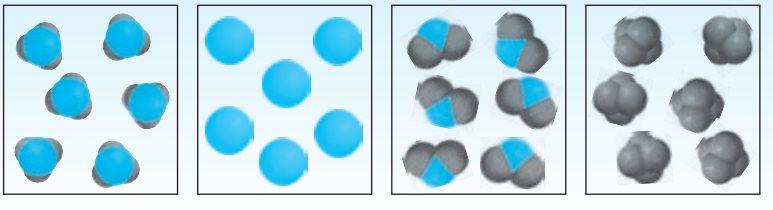
Por conveniencia, los químicos usan símbolos de una o dos letras para representar a los elementos. La primera letra del símbolo *siempre* es mayúscula, no así la letra siguiente. Por ejemplo, Co es el símbolo del elemento cobalto, en tanto que CO es la fórmula de la molécula monóxido de carbono. En la tabla 1.1 se muestran los nombres y símbolos de algunos de los elementos más comunes. Los símbolos de algunos elementos se derivan de su nombre en latín, por ejemplo, Au de *aurum* (oro), Fe de *ferrum* (hierro) y Na de *natrium* (sodio), en cambio, en muchos otros casos guardan correspondencia con su nombre en inglés. En el apéndice 1 se incluye una lista del origen de los nombres de los elementos y de los científicos que los descubrieron.

Los átomos de muchos elementos pueden interactuar entre sí para formar compuestos. Por ejemplo, la combustión del hidrógeno gaseoso con el oxígeno gaseoso forma agua, cuyas propiedades difieren claramente de las correspondientes a los elementos que la forman. El agua consiste en dos partes de hidrógeno por una de oxígeno. Esta composición no se modifica, sin importar que el agua provenga de un grifo en Estados Unidos, de un lago en Mongolia o de las capas de hielo de Marte. Así pues, el agua es un ***compuesto***, o sea, *una sustancia formada por átomos de dos o más elementos unidos químicamente en proporciones fijas*. A diferencia de las mezclas, los compuestos sólo se pueden separar en sus componentes puros por medios químicos.

Las relaciones entre los elementos, compuestos y otras categorías de materia se resumen en la figura 1.3.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes diagramas representa elementos y cuál representa compuestos? Cada esfera (o esfera truncada) representa a un átomo.



a) *b*) *c*) *d*)

1.3 Los tres estados de la materia

Al menos en principio, todas las sustancias pueden existir en tres estados: sólido, líquido y gaseoso. Como se muestra en la figura 1.4, los gases difieren de los líquidos y sólidos en la distancia que media entre las moléculas. En un sólido, las moléculas se mantienen juntas de manera ordenada, con escasa libertad de movimiento. Las moléculas de un líquido están cerca unas de otras, sin que se mantengan en una posición rígida, por lo que pueden moverse. En un gas, las moléculas están separadas entre sí por distancias grandes en comparación con el tamaño de las moléculas mismas.

Son posibles las conversiones entre los tres estados de la materia sin que cambie la composición de la sustancia. Al calentar un sólido (por ejemplo, el hielo) se funde y se transforma en líquido (agua). (La temperatura en la que ocurre esa transición se denomina *punto de fusión*.) Su calentamiento adicional convierte al líquido en gas. (Esta conversión sobreviene en el *punto de ebullición* del líquido.) Por otra parte, el enfriamiento de un gas hace que se condense en la forma de líquido. Al enfriar adicionalmente este líquido, se congela a su forma sólida. Los tres estados de la materia se muestran en la figura 1.5. Advierta que las propiedades del agua son únicas entre las sustancias comunes, ya que las moléculas en su estado líquido están más cerca unas de otras que en el estado sólido.

Figura 1.4 Representación microscópica de un sólido, un líquido y un gas.

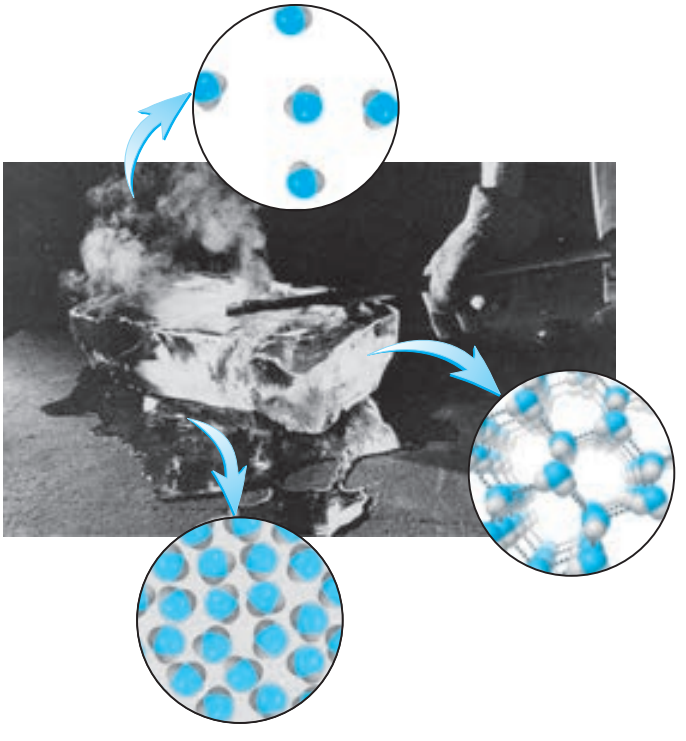
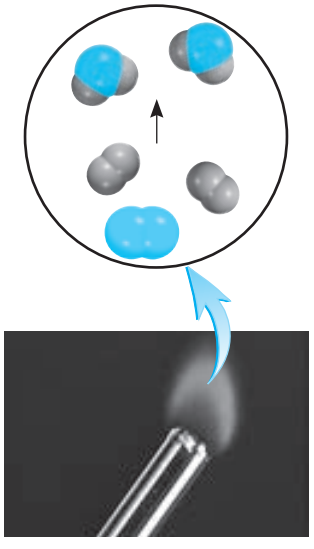


Figura 1.5 Los tres estados de la materia. Un lingote caliente transforma el hielo en agua y luego en vapor de agua.

Revisión de conceptos

Un cubo de hielo se colocó en un recipiente cerrado. Cuando se calienta, el cubo de hielo primero se derrite y después el agua hierve hasta formar vapor. ¿Cuál de los siguientes enunciados es verdadero?

a) La apariencia física del agua es diferente en cada etapa de cambio.
b) La masa de agua es la mayor para el cubo de hielo y la menor para el vapor.



Combustión del hidrógeno en el aire para formar agua.

1.4 Propiedades físicas y químicas de la materia

Se identifican las sustancias por sus propiedades y su composición. El color, punto de fusión y punto de ebullición son propiedades físicas. Una ***propiedad física*** *se puede medir y observar sin que se modifique la composición o identidad de la sustancia*. Por ejemplo, es posible medir el punto de fusión del hielo al calentar un bloque de hielo y registrar la temperatura en la que se convierte en agua. El agua difiere del hielo sólo en su aspecto, no en su composición, de modo que se trata de un cambio físico; es posible congelar el agua para obtener de nuevo hielo. De esta manera, el punto de fusión de una sustancia es una propiedad física. De manera similar, cuando se afirma que el helio gaseoso es más ligero que el aire se hace referencia a una propiedad física.

Por otra parte, la aseveración: "el hidrógeno se quema en presencia de oxígeno para formar agua", describe una ***propiedad química*** del hidrógeno, ya que *a fin de observar esta propiedad debe ocurrir un cambio químico*, en este caso, la combustión. Después del cambio, desaparece la sustancia química original, el hidrógeno, y sólo queda otra sustancia química distinta, el agua. Es *imposible* recuperar el hidrógeno a partir del agua mediante un cambio físico, como la ebullición o congelación.

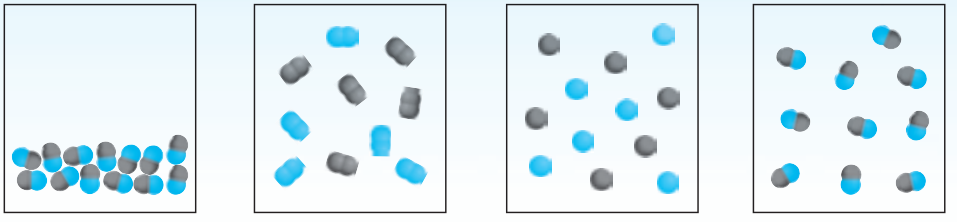
Cada vez que se cuece un huevo, ocurre un cambio químico. Cuando se someten a temperaturas cercanas a 100°C, la yema y la clara experimentan cambios que no sólo modifican su aspecto físico, sino también su composición química. Después, al comerse, el huevo se modifica de nuevo, por efecto de sustancias del cuerpo humano llamadas *enzimas*. Esta acción digestiva es otro ejemplo de un cambio químico. Lo que ocurre durante la digestión depende de las propiedades químicas de las enzimas y los alimentos.

Todas las propiedades mensurables de la materia corresponden a una de dos categorías adicionales: propiedades extensivas y propiedades intensivas. El valor medido de una ***propiedad extensiva*** *depende de la cantidad de materia que se considere.* La ***masa***, que *es la cantidad de materia en una muestra dada de una sustancia*, es una propiedad extensiva. Más materia significa más masa. Los valores de una misma propiedad extensiva pueden sumarse. Por ejemplo, dos monedas de cobre tienen la misma masa combinada que la suma de las masas de cada moneda, en tanto que la longitud de dos canchas de tenis es la suma de las longitudes de ambas canchas. El ***volumen***, que se define como la *longitud elevada al cubo*, es otra propiedad extensiva. El valor de una cantidad extensiva depende de la cantidad de materia.

El valor medido de una ***propiedad intensiva*** *no depende de cuánta materia se considere*. La ***densidad***, que se define como *la masa de un objeto dividida entre su volumen*, es una propiedad intensiva. También lo es la temperatura. Suponga que se tienen dos matraces llenos de agua que están a la misma temperatura. Si se combinan para tener un solo volumen de agua en un matraz más grande, la temperatura de este mayor volumen de agua será la misma que en los dos matraces separados. A diferencia de la masa, longitud y volumen, la temperatura y otras propiedades intensivas no son aditivas.

Revisión de conceptos

El diagrama en *a*) muestra un compuesto integrado por átomos de dos elementos (representados por las esferas en color y grises) en estado líquido. ¿Cuál de los diagramas en *b*) a *d*) representa un cambio físico y cuál un cambio químico?



a) *b*) *c*) *d*)

Desarrollo de competencias

Clasificación y propiedades de la materia

Preguntas de repaso

1.1 Indique un ejemplo de cada uno de los términos siguientes: *a*) materia; *b*) sustancia, *c*) mezcla.

1.2 Señale un ejemplo de mezcla homogénea y otro de mezcla heterogénea.

1.3 Use ejemplos para explicar la diferencia entre propiedades físicas y químicas.

1.4 ¿En qué difiere una propiedad extensiva de una intensiva? Indique cuáles de las propiedades siguientes son intensivas y cuáles extensivas: *a*) longitud; *b*) volumen; *c*) temperatura, *d*) masa.

1.5 Señale ejemplos de un elemento y de un compuesto. ¿En qué se distinguen los elementos de los compuestos?

1.6 ¿Cuál es el número de elementos conocidos?

Problemas

1.7 Indique si cada una de las afirmaciones siguientes describe una propiedad física o una química: *a*) El oxígeno gaseoso permite la combustión. *b*) Los fertilizantes ayudan a incrementar la producción agrícola. *c*) El agua hierve a menos de 100°C en la cima de una montaña. *d*) El plomo es más denso que el aluminio. *e*) El uranio es un elemento radiactivo.

1.8 Señale si cada una de las afirmaciones siguientes describe un cambio físico o un cambio químico: *a*) El helio gaseoso contenido en el interior de un globo tiende a escapar después de unas cuantas horas. *b*) Un rayo de luz tiende a atenuarse y finalmente desaparecer. *c*) El jugo de naranja congelado se reconstituye al añadirle agua. *d*) El crecimiento de las plantas depende de la energía solar en un proceso llamado fotosíntesis. *e*) Una cucharada de sal de mesa se disuelve en un plato de sopa.

1.9 Indique los nombres de los elementos representados con los símbolos químicos Li, F, P, Cu, As, Zn, Cl, Pt, Mg, U, Al, Si, Ne. (Vea la tabla 1.1 y la segunda de forros de este texto.)

1.10 Señale los símbolos químicos de los elementos siguientes: *a*) potasio; *b*) estaño; *c*) cromo; *d*) boro; *e*) bario; *f*) plutonio; *g*) azufre; *h*) argón, *i*) mercurio. (Vea la tabla 1.1.)

1.11 Clasifique cada una de las sustancias siguientes como elemento o compuesto: *a*) hidrógeno; *b*) agua; *c*) oro, *d*) azúcar.

1.12 Clasifique cada uno de los siguientes como elemento, compuesto, mezcla homogénea o mezcla heterogénea: *a*) agua salada; *b*) helio gaseoso; *c*) cloruro de sodio (sal de mesa); *d*) una botella de refresco; *e*) una malteada; *f*) aire en una botella, *g*) concreto.

Problemas adicionales

1.13 Proporcione una afirmación cuantitativa y otra cualitativa acerca de cada una de las siguientes sustancias: *a*) agua; *b*) carbono; *c*) hierro; *d*) hidrógeno gaseoso; *e*) sacarosa azúcar de caña); *f*) sal de mesa (cloruro de sodio); *g*) mercurio; *h*) oro, *i*) aire.

1.14 Indique cuáles de las afirmaciones siguientes describen propiedades físicas y cuáles propiedades químicas: *a*) el hierro tiende a oxidarse; *b*) el agua pluvial de regiones industrializadas tiende a ser ácida; *c*) las moléculas de hemoglobina son de color rojo; *d*) cuando se deja un vaso con agua al sol, el agua desaparece gradualmente, *e*) durante la fotosíntesis las plantas convierten el dióxido de carbono de la atmósfera en moléculas más complejas.

Problemas especiales

1.15 Un químico del siglo XIX preparó una sustancia desconocida. En términos generales, ¿piensa usted que sería más difícil demostrar que se trata de un compuesto o de un elemento? Explique su repuesta.

1.16 Suponga que se le proporciona un líquido. Describa brevemente los pasos que realizaría para demostrar que se trata de una sustancia pura o de una mezcla homogénea.

MISTERIO DE LA *química*

La desaparición de los dinosaurios

Los dinosaurios predominaron en la Tierra durante millones de años y luego desaparecieron repentinamente. A fin de resolver este misterio, los paleontólogos estudiaron fósiles y esqueletos encontrados en las rocas de diversas capas de la corteza terrestre. Sus descubrimientos les permitieron identificar especies que existieron en el planeta durante periodos geológicos específicos. Además, revelaron la ausencia de esqueletos de dinosaurios en las

rocas formadas inmediatamente después del periodo Cretácico, que data de hace 65 millones de años. Por tanto, se supone que los dinosaurios se extinguieron hace 65 millones de años.

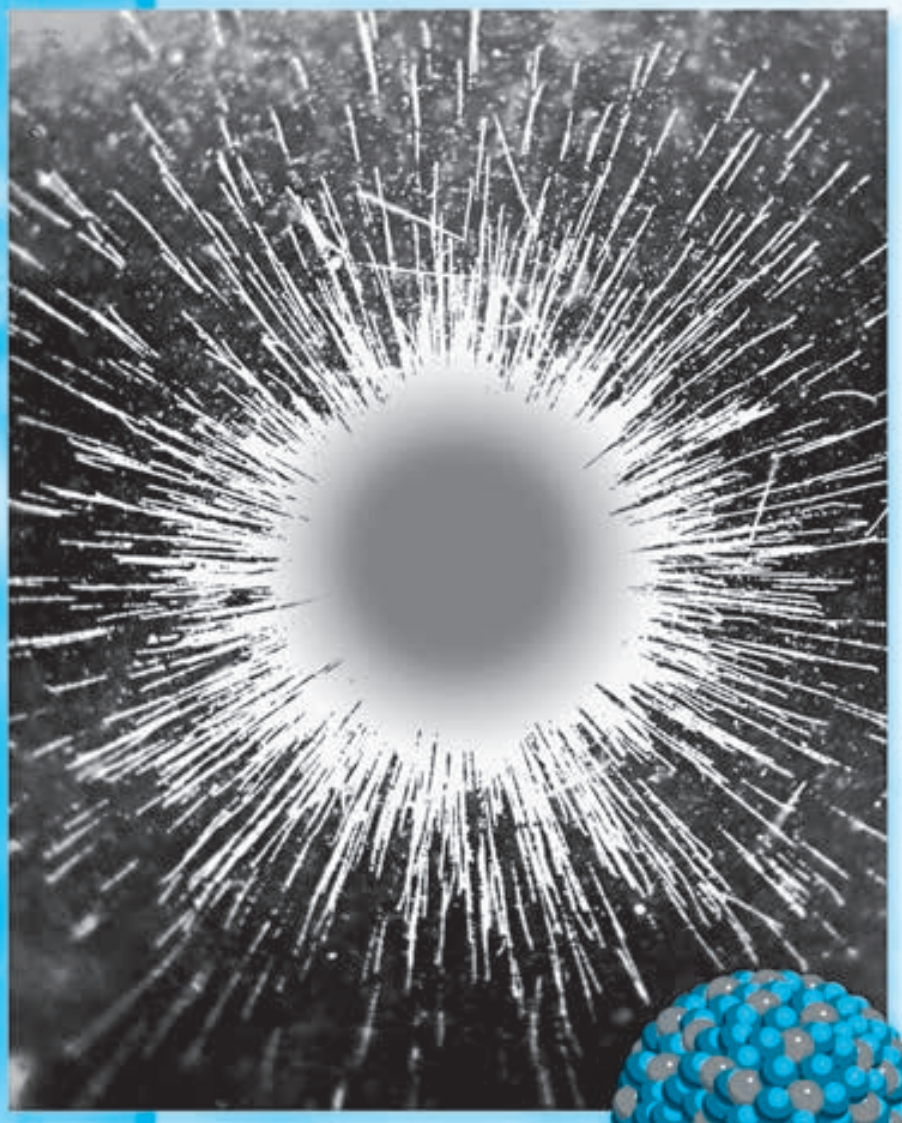
Entre las muchas hipótesis planteadas para explicar su desaparición, se cuentan alteraciones de la cadena alimentaria y un cambio brusco del clima resultante de erupciones volcánicas violentas. Sin embargo, no se tenían datos convincentes en favor de ninguna hipótesis sino hasta 1977. Fue entonces cuando un grupo de paleontólogos que trabajaba en Italia obtuvo algunos datos desconcertantes en un sitio cercano a Gubbio. El análisis químico de una capa de arcilla depositada por arriba de sedimentos formados durante el periodo Cretácico (y, por tanto, una capa que registra lo ocurrido *después* de ese periodo) mostró un contenido sorprendentemente alto del elemento iridio (Ir), poco común en la corteza terrestre y comparativamente abundante en asteroides.

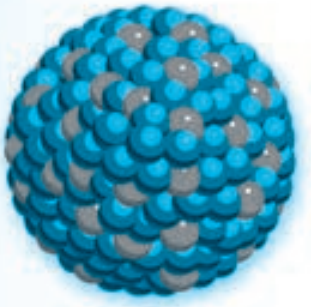
Esa investigación llevó a la hipótesis de que la extinción de los dinosaurios ocurrió como sigue. A fin de explicar la cantidad de iridio encontrada, los científicos plantearon que un gran asteroide, de varios kilómetros de diámetro, impactó la Tierra en la época de la desaparición de los dinosaurios. Dicho impacto debe haber sido tan fuerte que literalmente vaporizó una gran cantidad de rocas, suelo y otros objetos circundantes. El polvo y desechos resultantes flotaron en la atmósfera y bloquearon la luz solar durante meses o quizás años. A falta de luz solar abundante, muchas de las plantas no pudieron crecer, y el registro fósil confirma que, de hecho, muchos tipos de plantas se extinguieron en esa época. De tal suerte, por supuesto que muchos animales herbívoros perecieron y, a su vez, los carnívoros sufrieron hambre. La carencia de fuentes de alimento al parecer afectaba a los grandes animales, que necesitaban grandes volúmenes de comida, más rápida y notablemente que a los animales más pequeños. Así pues, los enormes dinosaurios, de los cuales el más grande habría pesado hasta 30 toneladas, desaparecieron a falta de alimento.

Indicios químicos

1. ¿De qué manera el estudio de la extinción de los dinosaurios ilustra el método científico?
2. Plantee dos maneras en las que podría comprobar la hipótesis de la colisión del asteroide.
3. En su opinión, ¿se justifica referirse a la explicación del asteroide como la teoría de la extinción de los dinosaurios?
4. La información disponible hace pensar que casi 20% de la masa del asteroide se convirtió en polvo y se distribuyó uniformemente sobre la Tierra después de descender de la atmósfera superior. La cantidad de polvo fue de casi 0.02 g/cm^2 de la superficie terrestre. Es muy probable que el asteroide haya tenido una densidad cercana a 2 g/cm^3. Calcule la masa (en kilogramos y en toneladas) del asteroide y su radio en metros, en el supuesto de que era una esfera. (El área de la Tierra es de 5.1×10^{14} m^2; 1 lb = 453.6 g.) (Fuente: *Consider a Spherical Cow—A Course in Environmental Problem Solving*, de J. Harte, University Science Books, Mill Valley, CA 1988. Con autorización.)

Átomos, moléculas y iones





Imágenes de la emisión radiactiva del radio (Ra). Los modelos muestran el núcleo del radio y los productos de su descomposición radiactiva: radón (Rn) y una partícula alfa, la cual tiene dos protones y dos neutrones.
El estudio de la radiactividad ayudó a mejorar el conocimiento de los científicos acerca de la estructura atómica.

2

2.1 Teoría atómica

En el siglo v a.C., el filósofo griego Demócrito expresó la idea de que toda la materia estaba formada por muchas partículas pequeñas e indivisibles que llamó *átomos* (que significa indestructible o indivisible). A pesar de que la idea de Demócrito no fue aceptada por muchos de sus contemporáneos (entre ellos Platón y Aristóteles), ésta se mantuvo. Las evidencias experimentales de algunas investigaciones científicas apoyaron el concepto del "atomismo", lo que condujo, de manera gradual, a las definiciones modernas de elementos y compuestos. En 1808, el científico inglés, profesor John Dalton,[1] formuló una definición precisa de las unidades indivisibles con las que está formada la materia y que llamamos átomos.

El trabajo de Dalton marcó el principio de la era de la química moderna. Las hipótesis sobre la naturaleza de la materia, en las que se basa la teoría atómica de Dalton, pueden resumirse como sigue:

1. Los elementos están formados por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos.
2. Todos los átomos de un mismo elemento son idénticos, tienen igual tamaño, masa y propiedades químicas. Los átomos de un elemento son diferentes a los átomos de todos los demás elementos.
3. Los compuestos están formados por átomos de más de un elemento. En cualquier compuesto, la relación del número de átomos entre dos de los elementos presentes siempre es un número entero o una fracción sencilla.
4. Una reacción química implica sólo la separación, combinación o reordenamiento de los átomos; nunca supone la creación o destrucción de los mismos.

En la figura 2.1 se muestra una representación esquemática de las tres últimas hipótesis.

El concepto de Dalton sobre un átomo es mucho más detallado y específico que el concepto de Demócrito. La segunda hipótesis establece que los átomos de un elemento son diferentes de los átomos de todos los demás elementos. Dalton no intentó describir la estructura o composición de los átomos. Tampoco tenía idea de cómo era un átomo, pero se dio cuenta de que la diferencia en las propiedades mostradas por elementos como el hidrógeno y el oxígeno sólo se puede explicar a partir de la idea de que los átomos de hidrógeno son distintos de los átomos de oxígeno.

La tercera hipótesis sugiere que para formar determinado compuesto no sólo se necesitan los átomos de los elementos correctos, sino que es indispensable un número específico de dichos átomos. Esta idea es una extensión de una ley publicada en 1799 por el químico

[1] John Dalton (1766-1844). Químico, matemático y filósofo inglés. Además de la teoría atómica, también formuló varias leyes sobre los gases y proporcionó la primera descripción detallada de la ceguera al color, la cual padecía. Se ha descrito a Dalton como un experimentador indiferente con muy pocas habilidades en las áreas del lenguaje y la ilustración. Su único pasatiempo era el juego de bolos en césped los jueves por la tarde. Tal vez la visión de esos bolos de madera fue lo que inspiró su idea de la teoría atómica.

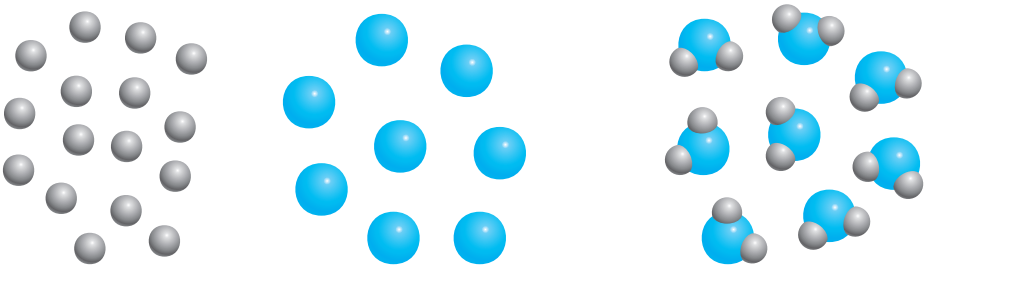


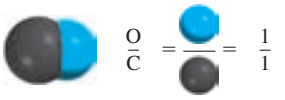
Figura 2.1 *a*) De acuerdo con la teoría atómica de Dalton, los átomos del mismo elemento son idénticos, pero los átomos de un elemento son distintos de los átomos de otros. *b*) Compuesto formado por átomos de los elementos X y Y. En este caso, la proporción de los átomos del elemento X con respecto a la del elemento Y es de 2:1. Observe que la reacción química produce sólo un reordenamiento de átomos, no su destrucción o creación.

francés Joseph Proust.[2] La ***ley de las proporciones definidas*** de Proust establece que *muestras diferentes de un mismo compuesto siempre contienen los mismos elementos y en la misma proporción de masa*. Así, si se analizan muestras de dióxido de carbono gaseoso obtenidas de diferentes fuentes, en todas las muestras se encontrará la misma proporción de masa de carbono y oxígeno. Entonces, si la proporción de las masas de los diferentes elementos de un compuesto es una cantidad fija, la proporción de los átomos de los elementos en dicho compuesto también debe ser constante.

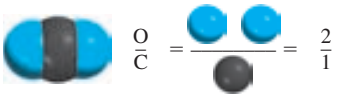
La tercera hipótesis de Dalton confirma otra importante ley, la ***ley de las proporciones múltiples***. Según esta ley, *si dos elementos pueden combinarse para formar más de un compuesto, la masa de uno de los elementos que se combina con una masa fija del otro mantiene una relación de números enteros pequeños*. La teoría de Dalton explica la ley de las proporciones múltiples de manera muy sencilla: diferentes compuestos formados por los mismos elementos difieren en el número de átomos de cada clase. Por ejemplo, el carbono forma dos compuestos estables con el oxígeno, llamados monóxido de carbono y dióxido de carbono. Las técnicas modernas de medición indican que un átomo de carbono se combina con un átomo de oxígeno en el monóxido de carbono, y con dos átomos de oxígeno en el dióxido de carbono. De esta manera, la proporción de oxígeno en el monóxido de carbono y en el dióxido de carbono es 1:2. Este resultado concuerda con la ley de las proporciones múltiples (figura 2.2).

La cuarta hipótesis de Dalton es una forma de enunciar la ***ley de la conservación de la masa***,[3] la cual establece que *la materia no se crea ni se destruye*. Debido a que la materia está formada por átomos, que no cambian en una reacción química, se concluye que la masa también se debe conservar. La brillante idea de Dalton sobre la naturaleza de la materia fue el principal estímulo para el rápido progreso de la química durante el siglo XIX.

Monóxido de carbono



Dióxido de carbono



Oxígeno en el monóxido de carbono en relación con el oxígeno en el dióxido de carbono: 1:2

Figura 2.2 Ilustración de la ley de las proporciones múltiples.

Revisión de conceptos

Los átomos de los elementos A (en color) y B (gris) forman los dos compuestos mostrados aquí. ¿Estos compuestos obedecen la ley de las proporciones múltiples?

2.2 Estructura del átomo

Con base en la teoría atómica de Dalton, un ***átomo*** se define como *la unidad básica de un elemento que puede intervenir en una combinación química*. Dalton describió un átomo como una partícula extremadamente pequeña e indivisible. Sin embargo, una serie de investigaciones iniciadas alrededor de 1850, y que continuaron hasta el siglo XX, demostraron claramente que los átomos tienen una estructura interna, es decir, que están formados por partículas aún más pequeñas, llamadas *partículas subatómicas*. Estas investigaciones condujeron al descubrimiento de tres partículas: electrones, protones y neutrones.

[2] Joseph Louis Proust (1754-1826). Químico francés. Fue el primero en aislar el azúcar de las uvas.

[3] De acuerdo con Albert Einstein, la masa y la energía son aspectos alternos de una entidad única denominada *masa-energía*. Por lo común, las reacciones químicas implican una ganancia o pérdida de calor u otras formas de energía. Así, cuando la energía se pierde en una reacción, por ejemplo, también se pierde masa. No obstante, salvo en el caso de las reacciones nucleares, los cambios de masa en las reacciones químicas son demasiado pequeños para ser detectados. Por consiguiente, para fines prácticos, la masa se conserva.

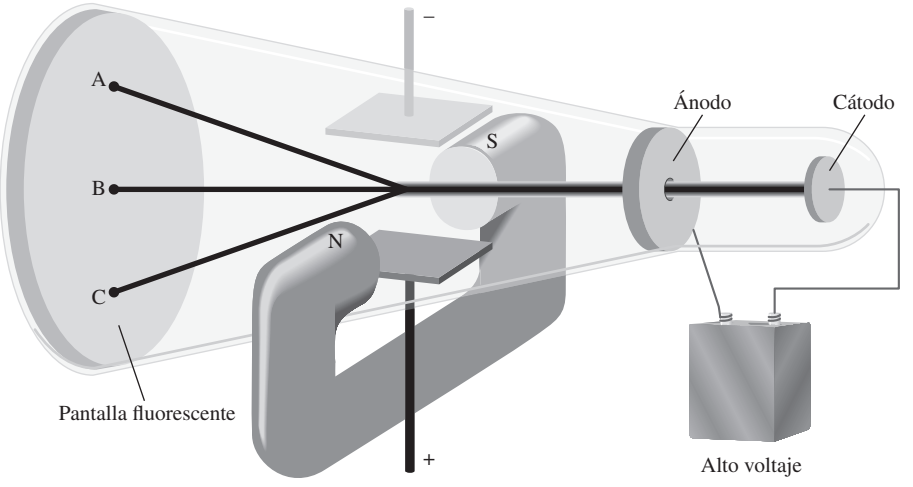


Figura 2.3 Tubo de rayos catódicos con un campo eléctrico perpendicular a la dirección de los rayos catódicos y un campo magnético externo. Los símbolos N y S denotan los polos norte y sur del imán. Los rayos catódicos golpearán el extremo del tubo en el punto A en presencia de un campo magnético, en el punto C en presencia de un campo eléctrico y en el punto B cuando no existan campos externos presentes o cuando los efectos del campo eléctrico y del campo magnético se cancelen mutuamente.

El electrón

En la década de 1890, muchos científicos estaban interesados en el estudio de la ***radiación***, *la emisión y transmisión de la energía a través del espacio en forma de ondas*. La información obtenida por estas investigaciones contribuyó al conocimiento de la estructura atómica. Para investigar este fenómeno se utilizó un tubo de rayos catódicos, precursor de los tubos utilizados en los televisores (figura 2.3). Consta de un tubo de vidrio del cual se ha evacuado casi todo el aire. Si se colocan dos placas metálicas y se conectan a una fuente de alto voltaje, la placa con carga negativa, llamada *cátodo*, emite un rayo invisible. Este rayo catódico se dirige hacia la placa con carga positiva, llamada *ánodo*, que pasa por una perforación y continúa su trayectoria hasta el otro extremo del tubo. Cuando dicho rayo alcanza la superficie, recubierta de una manera especial, produce una fuerte fluorescencia o luz brillante.

En algunos experimentos se colocaron, *por fuera* del tubo de rayos catódicos, dos placas cargadas eléctricamente y un electroimán (vea la figura 2.3). Cuando se conecta el campo magnético y el campo eléctrico permanece desconectado, los rayos catódicos alcanzan el punto A del tubo. Cuando está conectado solamente el campo eléctrico, los rayos llegan al punto C. Cuando tanto el campo magnético como el eléctrico están desconectados, o bien cuando ambos están conectados pero se balancean de forma que se cancelan mutuamente, los rayos alcanzan el punto B. De acuerdo con la teoría electromagnética, un cuerpo cargado, en movimiento, se comporta como un imán y puede interactuar con los campos magnéticos y eléctricos que atraviesa. Debido a que los rayos catódicos son atraídos por la placa con carga positiva y repelidos por la placa con carga negativa, deben consistir en partículas con carga negativa. Actualmente, estas *partículas con carga negativa* se conocen como ***electrones***. En la figura 2.4 se muestra el efecto de un imán sobre los rayos catódicos.

Los electrones por lo general se asocian con los átomos. No obstante, también se pueden estudiar por separado.

El físico inglés J. J. Thomson[4] utilizó un tubo de rayos catódicos y su conocimiento de la teoría electromagnética para determinar la relación entre la carga eléctrica y la masa de un electrón. El número que obtuvo fue de -1.76×10^8 C/g, en donde C corresponde a *coulombs*, la unidad de carga eléctrica. Más tarde, entre 1908 y 1917, R. A. Millikan[5] llevó a cabo una serie de experimentos para medir la carga del electrón con gran precisión. Su trabajo demostró que la carga de cada electrón era exactamente la misma. En su experimento, Millikan analizó el movimiento de minúsculas gotas de aceite que adquirían carga estática a partir de los iones del aire. Suspendía en el aire las gotas cargadas mediante la aplicación de un campo eléctrico

[4] Joseph John Thomson (1856-1940). Físico británico, recibió el premio Nobel de Física en 1906 por ser quien descubrió el electrón.

[5] Robert Andrews Millikan (1868-1953). Físico estadounidense, merecedor del premio Nobel de Física en 1923 por determinar la carga del electrón.

a) *b*) *c*)

Figura 2.4 *a*) Rayo catódico producido en un tubo de descarga. El rayo en sí mismo es invisible, pero la fluorescencia de un recubrimiento de sulfuro de zinc en el cristal provoca su apariencia verdosa. *b*) El rayo catódico se inclina hacia abajo cuando se le acerca el polo norte del imán. *c*) Cuando la polaridad del imán se invierte, el rayo se inclina hacia la dirección opuesta.

y seguía su movimiento con un microscopio (figura 2.5). Al aplicar sus conocimientos sobre electrostática, Millikan encontró que la carga de un electrón es de -1.6022×10^{-19} C. A partir de estos datos calculó la masa de un electrón:

$$\begin{aligned}\text{masa de electrón} &= \frac{\text{carga}}{\text{carga/masa}} \\ &= \frac{-1.6022 \times 10^{-19}\,\text{C}}{-1.76 \times 10^{8}\,\text{C/g}} \\ &= 9.10 \times 10^{-28}\,\text{g}\end{aligned}$$

Éste es un valor de masa extremadamente pequeño.

Radiactividad

En 1895, el físico alemán Wilhelm Röntgen[6] observó que cuando los rayos catódicos incidían sobre el vidrio y los metales, hacían que éstos emitieran unos rayos desconocidos. Estos rayos muy energéticos eran capaces de atravesar la materia, oscurecían las placas fotográficas, incluso cubiertas, y producían fluorescencia en algunas sustancias. Debido a que estos rayos no eran desviados de su trayectoria por un imán, no podían contener partículas con carga, como los rayos catódicos. Röntgen les dio el nombre de rayos X, por su naturaleza desconocida.

[6] Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923). Físico alemán que recibió el premio Nobel de Física en 1901 por el descubrimiento de los rayos X.

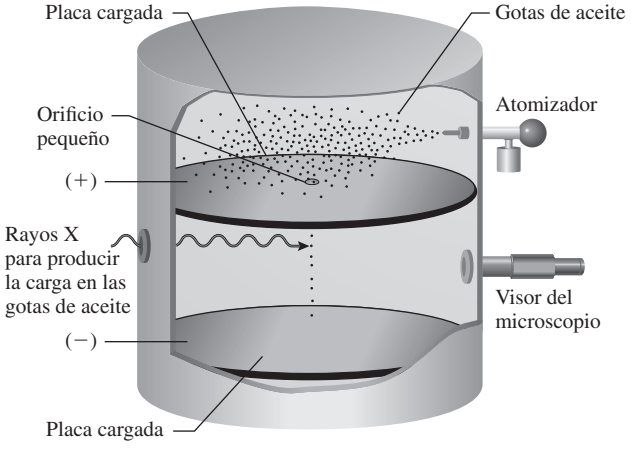


Figura 2.5 Diagrama esquemático del experimento de Millikan de la gota de aceite.

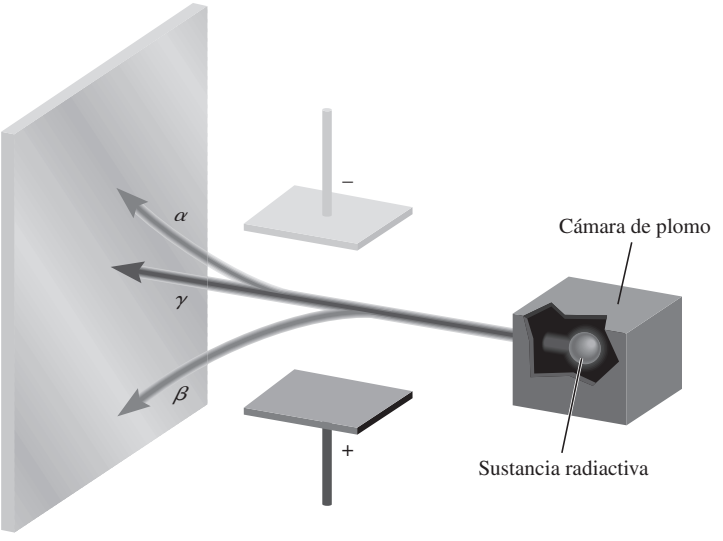


Figura 2.6 Tres tipos de rayos emitidos por elementos radiactivos. Los rayos β consisten en partículas con carga negativa (electrones), y por ende son atraídos hacia la placa con carga positiva. Por lo contrario, los rayos α tienen carga positiva y son atraídos hacia la placa con carga negativa. Debido a que los rayos γ no tienen carga alguna, su trayectoria no se ve alterada por un campo eléctrico externo.

Poco después del descubrimiento de Röntgen, Antoine Becquerel,[7] profesor de física en París, empezó a estudiar las propiedades fluorescentes de las sustancias. Accidentalmente encontró que algunos compuestos de uranio oscurecían las placas fotográficas cubiertas, incluso en ausencia de rayos catódicos. Al igual que los rayos X, los rayos provenientes de los compuestos de uranio resultaban altamente energéticos y no los desviaba un imán, pero diferían de los rayos X en que se emitían de manera espontánea. Marie Curie,[8] discípula de Becquerel, sugirió el nombre de ***radiactividad*** para describir esta *emisión espontánea de partículas o radiación*. Desde entonces se dice que un elemento es *radiactivo* si emite radiación de manera espontánea.

La desintegración o *descomposición* de las sustancias radiactivas, como el uranio, produce tres tipos de rayos diferentes. Dos de estos rayos son desviados de su trayectoria por placas metálicas con cargas opuestas (figura 2.6). Los ***rayos alfa*** ***(α)*** constan de *partículas cargadas positivamente*, llamadas ***partículas*** α, que se apartan de la placa con carga positiva. Los ***rayos beta*** ***(β)***, o ***partículas*** β, son electrones y se alejan de la placa con carga negativa. Un tercer tipo de radiación consta de rayos de alta energía, llamados ***rayos gamma*** ***(γ)***. Al igual que los rayos X, los rayos γ no presentan carga y no les afecta un campo externo.

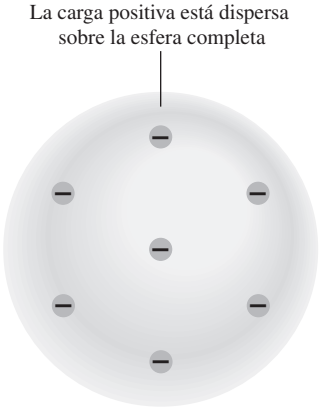


Figura 2.7 Modelo atómico de Thomson, conocido como el modelo del "pudín de pasas", por su semejanza con un postre tradicional inglés hecho con pasas. Los electrones están insertos en una esfera uniforme con carga positiva.

El protón y el núcleo

Desde principios de 1900 ya se conocían dos características de los átomos: que contienen electrones y que son eléctricamente neutros. Para que un átomo sea neutro debe contener el mismo número de cargas positivas y negativas. Thomson propuso que un átomo podía visualizarse como una esfera uniforme cargada positivamente, dentro de la cual se encontraban los electrones como si fueran las pasas en un pastel (figura 2.7). Este modelo, llamado "modelo del pudín de pasas", se aceptó como una teoría durante algunos años.

[7] Antoine Henri Becquerel (1852-1908). Físico francés a quien se le otorgó el premio Nobel de Física en 1903 por el descubrimiento de la radiactividad del uranio.

[8] Marie (Marya Sklodowska) Curie (1867-1934). Química y física nacida en Polonia. En 1903, ella y su esposo francés, Pierre Curie, fueron galardonados con el premio Nobel de Física por su trabajo sobre la radiactividad. En 1911, una vez más fue merecedora de ese premio, pero esta vez en Química, por su trabajo sobre los elementos radiactivos radio y polonio. Ella es una de las tres personas que han recibido dos premios Nobel en Ciencias. A pesar de su gran contribución a la ciencia, su nominación a la Academia Francesa de Ciencias en 1911 fue rechazada por un voto ¡debido a que era mujer! Su hija Irene, y su yerno Frederic Joliot-Curie, compartieron el premio Nobel de Química en 1935.

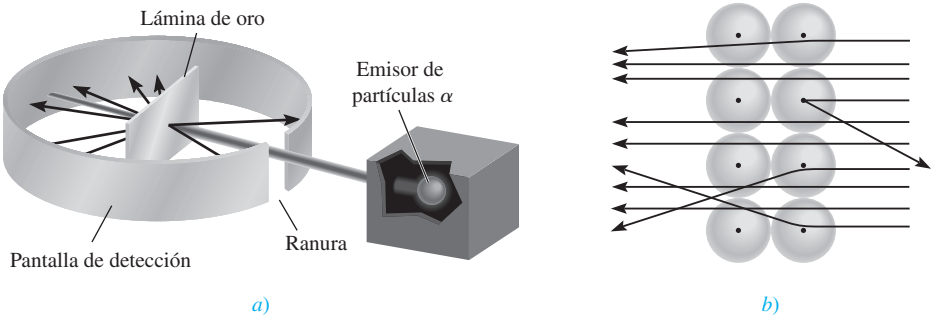


Figura 2.8 *a*) Diseño experimental de Rutherford para medir la dispersión de las partículas α mediante una lámina de oro. La mayoría de las partículas α atravesaron la lámina de oro con poca o ninguna desviación. Algunas se desviaron con un ángulo grande. En ocasiones alguna partícula α invierte su trayectoria. *b*) Esquema amplificado de la trayectoria de las partículas α al atravesar o ser desviadas por los núcleos.

En 1910, el físico neozelandés Ernest Rutherford,[9] quien estudió con Thomson en la Universidad de Cambridge, utilizó partículas α para demostrar la estructura de los átomos. Junto con su colega Hans Geiger[10] y un estudiante de licenciatura llamado Ernest Marsden,[11] Rutherford efectuó una serie de experimentos utilizando láminas muy delgadas de oro y de otros metales, como blanco de partículas α provenientes de una fuente radiactiva (figura 2.8). Observaron que la mayoría de las partículas atravesaban la lámina sin desviarse, o bien con una ligera desviación. De cuando en cuando, algunas partículas α eran dispersadas (o desviadas) de su trayectoria con un gran ángulo. ¡En algunos casos, las partículas α regresaban por la misma trayectoria hacia la fuente radiactiva! Éste fue el descubrimiento más sorprendente, pues según el modelo de Thomson, la carga positiva del átomo era tan difusa que se esperaría que las partículas α atravesaran las láminas sin desviarse o con una desviación mínima. El comentario de Rutherford sobre este descubrimiento fue el siguiente: "Resultó tan increíble como si usted hubiera lanzado una bala de 15 pulgadas hacia un trozo de papel de seda y la bala se hubiera regresado hacia usted."

Tiempo después, Rutherford pudo explicar los resultados del experimento de la dispersión de partículas α utilizando un nuevo modelo de átomo. De acuerdo con Rutherford, la mayor parte de los átomos debe ser espacio vacío. Esto explica por qué la mayoría de las partículas α atravesaron la lámina de oro sufriendo poca o ninguna desviación. Rutherford propuso que las cargas positivas de los átomos estaban concentradas en un *denso conglomerado central dentro del átomo*, que llamó ***núcleo***. Cuando una partícula α pasaba cerca del núcleo en el experimento, actuaba sobre ella una gran fuerza de repulsión, lo que originaba una gran desviación. Además, cuando una partícula α incidía directamente sobre el núcleo, experimentaba una repulsión tan grande que su trayectoria se invertía por completo.

Las *partículas del núcleo que tienen carga positiva* reciben el nombre de ***protones***. En otros experimentos se encontró que los protones tienen la misma *cantidad* de carga que los electrones y que su masa es de 1.67262×10^{-24} g, aproximadamente 1 840 veces la masa del electrón con carga opuesta.

Hasta este punto, los científicos visualizaban el átomo de la siguiente manera: la masa del núcleo constituye la mayor parte de la masa total del átomo, pero el núcleo ocupa sólo $1/10^{13}$ del volumen total del átomo. Las dimensiones atómicas (y moleculares) se expresarán aquí de acuerdo con la unidad del sistema internacional de medidas llamado *picómetro* (*pm*), donde

Una unidad común que no está incluida en el sistema internacional de medidas es el ángstrom (Å; 1 Å = 100 pm).

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

[9] Ernest Rutherford (1871-1937). Físico neozelandés. Rutherford realizó gran parte de su trabajo en Inglaterra (en las universidades de Manchester y Cambridge). Recibió el premio Nobel de Química en 1908 por sus investigaciones sobre la estructura del núcleo atómico. Un comentario que hacía con frecuencia a sus estudiantes fue: "la ciencia es física o una colección de estampillas".

[10] Johannes Hans Wilhelm Geiger (1882-1945). Físico alemán. El trabajo de Geiger se enfocó en la estructura del núcleo atómico y en la radiactividad. Inventó un dispositivo para medir la radiación que ahora se conoce comúnmente como el contador Geiger.

[11] Ernest Marsden (1889-1970). Físico inglés. Es alentador saber que algunas veces un estudiante puede ayudar a ganar un premio Nobel. Marsden prosiguió con su gran contribución al desarrollo de la ciencia en Nueva Zelanda.

Si el tamaño de un átomo se expandiera hasta el de un estadio olímpico, el tamaño de su núcleo sería el de una canica.

El radio típico de un átomo es aproximadamente de 100 pm, en tanto que el radio del núcleo atómico es sólo de 5×10^{-3} pm. Se puede apreciar la diferencia relativa entre el tamaño de un átomo y su núcleo imaginando que si un átomo tuviera el tamaño de un estadio olímpico, el volumen de su núcleo sería comparable con el de una pequeña canica. Mientras que los protones están confinados en el núcleo del átomo, se considera que los electrones están esparcidos alrededor del núcleo y a cierta distancia de él.

El concepto de radio atómico tiene utilidad experimental, pero no debe suponerse que los átomos tienen dimensiones o superficies bien definidas. Más adelante aprenderemos que las regiones externas de los átomos son relativamente "difusas".

El neutrón

El modelo de Rutherford de la estructura atómica dejaba un importante problema sin resolver. Se sabía que el hidrógeno, el átomo más sencillo, contenía sólo un protón, y que el átomo de helio contenía dos protones. Por tanto, la relación entre la masa de un átomo de helio y un átomo de hidrógeno debería ser 2:1. (Debido a que los electrones son mucho más ligeros que los protones, se puede ignorar su contribución a la masa atómica.) Sin embargo, en realidad la relación es 4:1. Rutherford y otros investigadores habían propuesto que debería existir otro tipo de partícula subatómica en el núcleo, hecho que el físico inglés James Chadwick[12] probó en 1932. Cuando Chadwick bombardeó una delgada lámina de berilio con partículas α, el metal emitió una radiación de muy alta energía, similar a los rayos γ. Experimentos posteriores demostraron que esos rayos en realidad constan de un tercer tipo de partículas subatómicas, que Chadwick llamó ***neutrones***, debido a que se demostró que eran *partículas eléctricamente neutras con una masa ligeramente mayor que la masa de los protones*. El misterio de la relación de las masas ahora se podía explicar. En el núcleo de helio existen dos protones y dos neutrones, en tanto que en el núcleo de hidrógeno hay sólo un protón y no hay neutrones; por tanto, la relación es 4:1.

En la figura 2.9 se muestra la localización de las partículas elementales (protones, neutrones y electrones) en un átomo. Existen otras partículas subatómicas, pero el electrón, el protón

[12] James Chadwick (1981-1972). Físico británico. En 1935 recibió el premio Nobel de Física por demostrar la existencia de los neutrones.

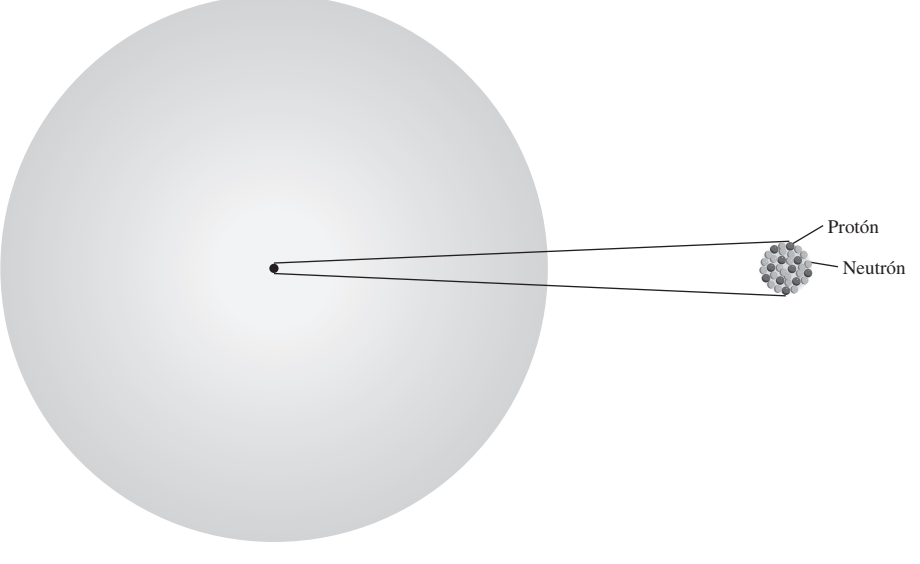


Figura 2.9 Los protones y los neutrones de un átomo están confinados en un núcleo extremadamente pequeño. Los electrones se representan como "nubes" que circundan al núcleo.

TABLA 2.1 Masa y carga de las partículas subatómicas

Partícula	Masa (g)	Carga	
		Coulomb	Unidad de carga
Electrón*	9.10938×10^{-28}	-1.6022×10^{-19}	-1
Protón	1.67262×10^{-24}	$+1.6022 \times 10^{-19}$	$+1$
Neutrón	1.67493×10^{-24}	0	0

* Las mediciones más refinadas aportan un valor más preciso de la masa de un electrón que las de Millikan.

y el neutrón son los tres componentes fundamentales del átomo que son importantes para la química. En la tabla 2.1 se muestran los valores de carga y de masa de estas tres partículas elementales.

2.3 Número atómico, número de masa e isótopos

Todos los átomos se pueden identificar por el número de protones y neutrones que contienen. El ***número atómico*** (***Z***) es *el número de protones en el núcleo del átomo de un elemento*. En un átomo neutro el número de protones es igual al número de electrones, de manera que el número atómico también indica el número de electrones presentes en un átomo. La identidad química de un átomo queda determinada por su número atómico. Por ejemplo, el número atómico del flúor es 9. Esto significa que cada átomo de flúor tiene 9 protones y 9 electrones. O bien, visto de otra forma, cada átomo en el universo que contenga 9 protones se llamará de manera correcta "flúor".

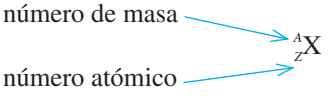
El ***número de masa*** (***A***) es *el número total de neutrones y protones presentes en el núcleo de un átomo de un elemento*. Con excepción de la forma más común del hidrógeno, que tiene un protón y no tiene neutrones, todos los núcleos atómicos contienen tanto protones como neutrones. En general, el número de masa está dado por

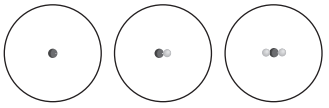
$$\begin{aligned}\text{número de masa} &= \text{número de protones} + \text{número de neutrones} \\ &= \text{número atómico} + \text{número de neutrones}\end{aligned} \tag{2.1}$$

El número de neutrones en un átomo es igual a la diferencia entre el número de masa y el número atómico ($A - Z$). Por ejemplo, si el número de masa de un átomo específico de boro es 12 y su número atómico es 5 (que indica 5 protones en el núcleo), entonces el número de neutrones es $12 - 5 = 7$. Observe que las tres cantidades (número atómico, número de neutrones y número de masa) deben ser enteros positivos o números enteros.

Los protones y neutrones se llaman colectivamente *nucleones*.

No todos los átomos de un elemento determinado tienen la misma masa. La mayoría de los elementos tiene dos o más ***isótopos***, *átomos que tienen el mismo número atómico pero diferente número de masa.* Por ejemplo, existen tres isótopos de hidrógeno. Uno de ellos, que se conoce como hidrógeno, tiene un protón y no tiene neutrones. El isótopo llamado *deuterio* contiene un protón y un neutrón, y el *tritio* tiene un protón y dos neutrones. La forma aceptada para denotar el número atómico y el número de masa de un elemento (X) es como sigue:





Así, para los isótopos de hidrógeno escribimos:

$$^{1}_{1}H \qquad ^{2}_{1}H \qquad ^{3}_{1}H$$

hidrogeno deuterio tritio

Como otro ejemplo, considere dos isótopos comunes del uranio, con números de masa 235 y 238, respectivamente:

$$^{235}_{92}U \qquad ^{238}_{92}U$$

El primer isótopo se utiliza en reactores nucleares y en bombas atómicas, en tanto que el segundo carece de las propiedades necesarias para tener tales aplicaciones. Con excepción del hidrógeno, que tiene un nombre diferente para cada uno de los isótopos, los isótopos de los elementos se identifican por su número de masa. Así, los isótopos anteriores se llaman uranio-235 (uranio doscientos treinta y cinco) y uranio-238 (uranio doscientos treinta y ocho).

Las propiedades químicas de un elemento están determinadas, principalmente, por los protones y electrones de sus átomos; los neutrones no participan en los cambios químicos en condiciones normales. En consecuencia, los isótopos del mismo elemento tienen un comportamiento químico semejante, forman el mismo tipo de compuestos y presentan reactividades semejantes.

En el ejemplo 2.1 se muestra cómo calcular el número de protones, neutrones y electrones, a partir del número atómico y el número de masa.

EJEMPLO 2.1

Indique el número de protones, neutrones y electrones para cada una de las siguientes especies: *a*) $^{20}_{11}Na$, *b*) $^{22}_{11}Na$, *c*) ^{17}O y *d*) carbono 14.

Estrategia Recuerde que el exponente se refiere al número de masa (A), y el subíndice al número atómico (Z). El número de masa siempre es mayor que el número atómico. (La única excepción es $^{1}_{1}H$, donde el número de masa es igual al número atómico.) En caso de que no se muestre el subíndice, como en los incisos *c*) y *d*), el número atómico se puede derivar del símbolo o nombre del elemento. Para determinar el número de electrones, recuerde que como la electricidad de los átomos es neutra, el número de electrones es igual al número de protones.

Solución *a*) El número atómico es 11; luego, hay 11 protones. El número de masa es 20; por tanto, el número de electrones es $20 - 11 = 9$. El número de electrones es el mismo que el número de protones, es decir, 11.

b) El número atómico es el mismo que en *a*), u 11. El número de masa es 22; luego, el número de neutrones es $22 - 11 = 11$. El número de electrones es 11. Observe que las especies en *a*) y *b*) son isótopos químicamente similares al sodio.

c) El número atómico de O (oxígeno) es 8; luego, tiene 8 protones. El número de masa es 17; por tanto, tiene $17 - 8 = 9$ neutrones. Hay 8 electrones.

d) El carbono 14 también se puede representar como ^{14}C. El número atómico del carbono es 6, así que tiene $14 - 6 = 8$ neutrones. El número de electrones es 6.

Problemas similares 2.15, 2.16.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene el siguiente isótopo del cobre: ^{63}Cu?

Revisión de conceptos

a) Mencione el único elemento que tiene un isótopo que no contiene neutrones.

b) Explique por qué un núcleo de helio que no contiene neutrones tiende a ser inestable.

2.4 La tabla periódica

Más de la mitad de los elementos que se conocen en la actualidad se descubrieron entre 1800 y 1900. Durante este periodo los químicos observaron que muchos elementos mostraban grandes semejanzas entre ellos. El reconocimiento de las regularidades periódicas en las propiedades físicas y en el comportamiento químico, así como la necesidad de organizar la gran cantidad de información disponible sobre la estructura y propiedades de las sustancias elementales, condujeron al desarrollo de la ***tabla periódica***, *una tabla en la que se encuentran agrupados los elementos que tienen propiedades químicas y físicas semejante*s. En la figura 2.10 se muestra la tabla periódica moderna, en la cual los elementos están acomodados de acuerdo con su número atómico (que aparece sobre el símbolo del elemento), en *filas horizontales*, llamadas ***periodos***, y en *columnas verticale*s, conocidas como ***grupos*** o ***familias***, de acuerdo con sus semejanzas en las propiedades químicas. Observe que los elementos 112 a 116 y 118 se han sintetizado recientemente, razón por la cual aún carecen de nombre.

Los elementos se dividen en tres categorías: metales, no metales y metaloides. Un ***metal*** es *un buen conductor del calor y la electricidad,* en tanto que un ***no metal*** generalmente es *mal conductor del calor y la electricidad*. Un ***metaloide*** *presenta propiedades intermedias entre los metales y los no metales*. En la figura 2.10 se observa que la mayoría de los elementos que se conocen son metales; sólo 17 elementos son no metales y ocho son metaloides. De

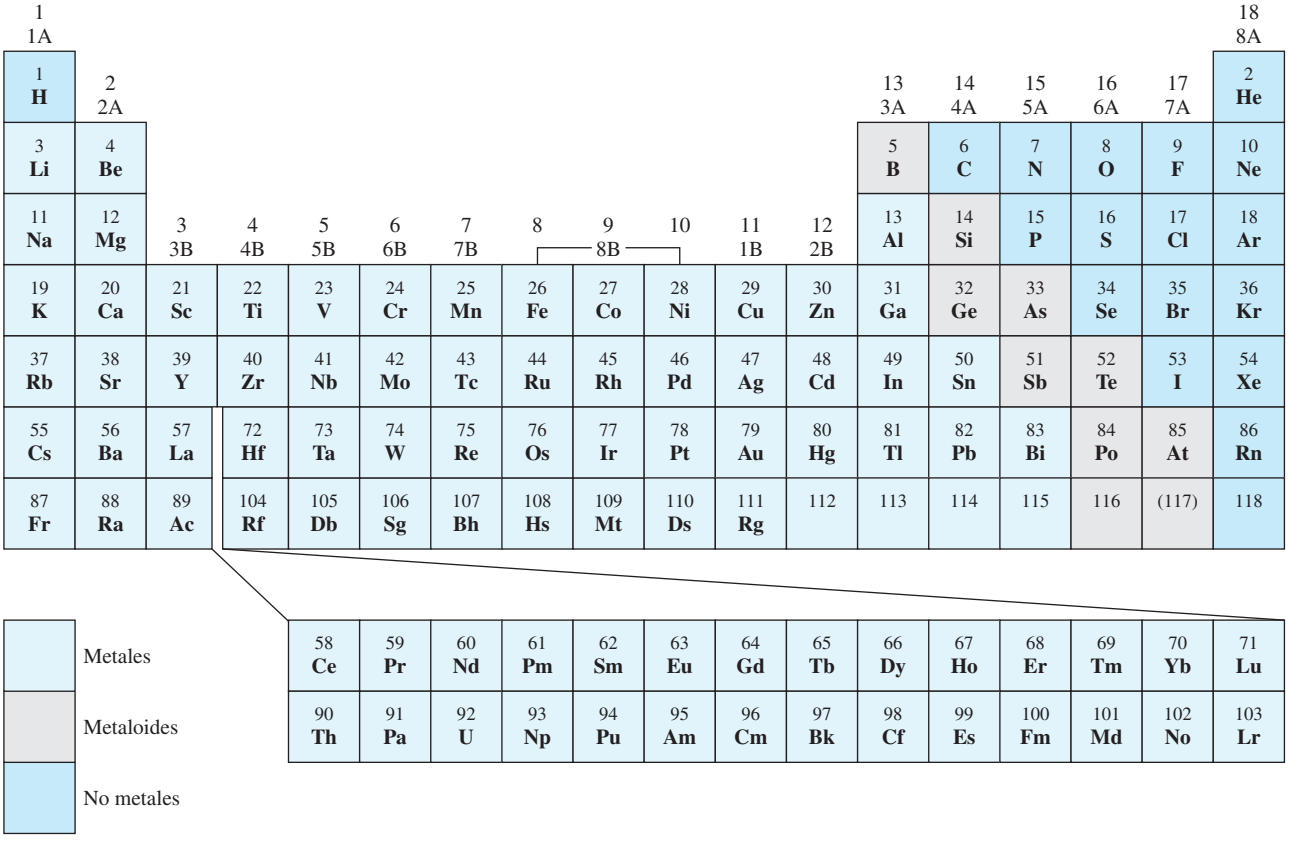


Figura 2.10 La tabla periódica moderna. Los elementos están organizados de acuerdo con los números atómicos, que aparecen sobre sus símbolos. Con excepción del hidrógeno (H), los no metales aparecen en la extrema derecha de la tabla. Las dos filas de metales que se localizan por debajo de la tabla principal se ubican convencionalmente aparte para evitar que la tabla sea demasiado grande. En realidad, el cerio (Ce) debería seguir al lantano (La), y el torio (Th) debería ir justo después del actinio (Ac). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha recomendado la designación de los grupos 1-18 pero su uso aún no es frecuente. En este texto utilizamos la notación estadounidense para los números de los grupos (1A-8A y 1B-8B). Todavía no se ha asignado nombre a los elementos 112 a 116 y 118. El elemento 117 aún no ha sido sintetizado.

QUÍMICA *en acción*

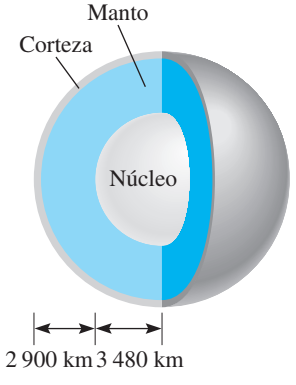
Distribución de los elementos en la Tierra y en los sistemas vivos

La mayor parte de los elementos se presentan en forma natural. ¿Cómo están distribuidos estos elementos en la Tierra, y cuáles son esenciales para los sistemas vivos?

Aproximadamente, la extensión de la corteza terrestre desde la superficie hacia el centro de la Tierra es de 40 kilómetros (alrededor de 25 millas). Debido a dificultades técnicas, los científicos no han podido estudiar las porciones internas de la Tierra con tanta facilidad como las de la corteza. No obstante, se cree que en el centro de la Tierra existe un núcleo sólido compuesto en su mayor parte por hierro. Alrededor del núcleo se encuentra una capa llamada *manto*, la cual está formada por un fluido caliente que contiene hierro, carbono, silicio y azufre.

De los 83 elementos que se encuentran en la naturaleza, 12 constituyen 99.7% de la masa de la corteza terrestre. Éstos son, en orden decreciente de abundancia natural, oxígeno (O), silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), potasio (K), titanio (Ti) hidrógeno (H), fósforo (P) y manganeso (Mn). Al analizar la abundancia natural de los elementos, debemos recordar que: 1) los elementos no están distribuidos de manera uniforme en la corteza terrestre, y 2) la mayoría se presentan en combinaciones. Estos datos proporcionan la base para la mayoría de los métodos de obtención de elementos puros a partir de sus compuestos, como se estudiará en capítulos posteriores.

En la tabla siguiente se presentan los elementos esenciales en el cuerpo humano. Especialmente importantes son los *elementos traza*, como hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), yodo (I) y cobalto (Co), los cuales en conjunto conforman aproximadamente 0.1% de la masa corporal. Estos elementos son necesarios para el desarrollo de las funciones biológicas como el crecimiento, el transporte de oxígeno para el metabolismo y la defensa contra las enfermedades. Existe un balance delicado en las cantidades presentes de estos elementos en nuestros cuerpos. Su deficiencia o exceso durante un amplio periodo puede producir enfermedades graves, retraso mental o incluso la muerte.

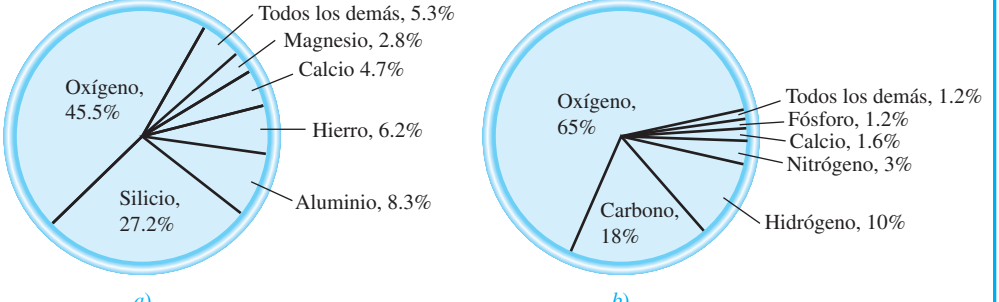


Estructura del interior de la Tierra.

Elementos esenciales en el cuerpo humano

Elemento	Porcentaje en masa*	Elemento	Porcentaje en masa*
Oxígeno	65	Sodio	0.1
Carbono	18	Magnesio	0.05
Hidrógeno	10	Hierro	<0.05
Nitrógeno	3	Cobalto	<0.05
Calcio	1.6	Cobre	<0.05
Fósforo	1.2	Zinc	<0.05
Potasio	0.2	Yodo	<0.05
Azufre	0.2	Selenio	<0.01
Cloro	0.2	Flúor	<0.01

* El porcentaje en masa *indica la masa del elemento en gramos presentes en una muestra de 100 g.*



a) Abundancia natural de los elementos en porcentaje por masa. Por ejemplo, la abundancia de oxígeno es de 45.5%. Esto significa que en una muestra de 100 g de corteza terrestre hay, en promedio, 45.5 g del elemento oxígeno. *b*) Abundancia de los elementos en el cuerpo humano en porcentaje por masa.

izquierda a derecha, a lo largo de cualquier periodo, las propiedades físicas y químicas de los elementos cambian en forma gradual de metálicas a no metálicas.

En general, se hace referencia a los elementos en forma colectiva, mediante su número de grupo en la tabla periódica (grupo 1A, grupo 2A, y así sucesivamente). Sin embargo, por conveniencia, algunos grupos de elementos tienen nombres especiales. *Los elementos del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr)* se llaman ***metales alcalinos***, y *los elementos del grupo 2A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra)* reciben el nombre de ***metales alcalinotérreos***. Los *elementos del grupo 7A (F, Cl, Br, I y At)* se conocen como ***halógenos***, y *los elementos del grupo 8A (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn)* son *los* ***gases nobles*** o *gases raros*.

La tabla periódica es una herramienta útil que correlaciona las propiedades de los elementos en forma sistemática y ayuda a hacer predicciones respecto del comportamiento químico. Más adelante, analizaremos con más detalle esta piedra angular de la química.

La sección de Química en acción mostrada anteriormente describe la distribución de los elementos sobre la Tierra y en el cuerpo humano.

Revisión de conceptos

Después de observar la tabla periódica, ¿las propiedades químicas cambian más a través de un periodo o a través de un grupo?

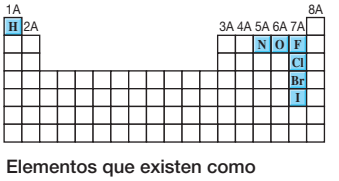
2.5 Moléculas y iones

De todos los elementos, sólo los seis gases nobles del grupo 8A de la tabla periódica (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) existen en la naturaleza como átomos sencillos. Por esta razón se dice que son gases *monoatómicos* (lo que significa un solo átomo). La mayor parte de la materia está compuesta por moléculas o iones formados por los átomos.

Moléculas

Una ***molécula*** es *un agregado de, por lo menos, dos átomos en una colocación definida que se mantienen unidos a través de fuerzas químicas* (también llamadas *enlaces químicos*). Una molécula puede contener átomos del mismo elemento o átomos de dos o más elementos, siempre en una proporción fija, de acuerdo con la ley de las proporciones definidas que se explicó en la sección 2.1. Así, una molécula no siempre es un compuesto, el cual, por definición, está formado por dos o más elementos (vea la sección 1.2). El hidrógeno gaseoso, por ejemplo, es un elemento puro, pero consta de moléculas formadas por dos átomos de H cada una. Por otra parte, el agua es un compuesto molecular que contiene hidrógeno y oxígeno en una relación de dos átomos de H y un átomo de O. Al igual que los átomos, las moléculas son eléctricamente neutras.

Se dice que la molécula de hidrógeno, representada por H_2, es una ***molécula diatómica*** porque *contiene sólo dos átomos*. Otros elementos que existen normalmente como moléculas diatómicas son nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2), así como los elementos del grupo 7A: flúor (F_2), cloro (Cl_2), bromo (Br_2) y yodo (I_2). Por supuesto, una molécula diatómica puede contener átomos de diferentes elementos. Como ejemplos se pueden citar el cloruro de hidrógeno (HCl) y el monóxido de carbono (CO).



Elementos que existen como moléculas diatómicas.

La gran mayoría de las moléculas contiene más de dos átomos. Pueden ser átomos de un mismo elemento, como el ozono (O_3), que está formado por tres átomos de oxígeno, o bien pueden ser combinaciones de dos o más elementos diferentes. Las *moléculas que contienen más de dos átomos* reciben el nombre de ***moléculas poliatómicas***. El ozono (O_3), el agua (H_2O) y el amoniaco (NH_3) son moléculas poliatómicas.

Iones

En el capítulo 6 veremos por qué los átomos de diferentes elementos ganan (o pierden) un número específico de electrones.

Un ***ion*** es *un átomo o un grupo de átomos que tiene una carga neta positiva o negativa*. El número de protones, cargados positivamente, del núcleo de un átomo permanece igual durante los cambios químicos comunes (llamados reacciones químicas), pero se pueden perder o ganar electrones, cargados negativamente. La pérdida de uno o más electrones a partir de un átomo neutro forma un ***catión***, *un ion con carga neta positiva.* Por ejemplo, un átomo de sodio (Na) fácilmente puede perder un electrón para formar el catión sodio, que se representa como Na^+:

Átomo de Na	Ion Na^+
11 protones	11 protones
11 electrones	10 electrones

Por otra parte, un ***anión*** es *un ion cuya carga neta es negativa* debido a un incremento en el número de electrones. Por ejemplo, un átomo de cloro (Cl) puede ganar un electrón para formar el ion cloruro Cl^-:

Átomo de Cl	Ion Cl^-
17 protones	17 protones
17 electrones	18 electrones

Se dice que el cloruro de sodio (NaCl), la sal común de mesa, es un ***compuesto iónico*** porque *está formado por cationes y aniones*.

Un átomo puede perder o ganar más de un electrón. Como ejemplos de iones formados por la pérdida o ganancia de más de un electrón están: Mg^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-} y N^{3-}. Estos iones, lo mismo que los iones Na^+ y Cl^-, reciben el nombre de ***iones monoatómicos*** porque *contienen solamente un átomo*. En la figura 2.11 se muestra la carga de algunos iones monoatómicos. Con algunas excepciones, los metales tienden a formar cationes y los no metales, aniones.

Además, es posible combinar dos o más átomos y formar un ion que tenga una carga neta positiva o negativa. Los *iones que contienen más de un átomo*, como es el caso de OH^- (ion hidróxido), CN^- (ion cianuro) y NH_4^+ (ion amonio) se denominan ***iones poliatómicos***.

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li^+													C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
K^+	Ca^{2+}				Cr^{2+} Cr^{3+}	Mn^{2+} Mn^{3+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Co^{2+} Co^{3+}	Ni^{2+} Ni^{3+}	Cu^+ Cu^{2+}	Zn^{2+}				Se^{2-}	Br^-	
Rb^+	Sr^{2+}									Ag^+	Cd^{2+}		Sn^{2+} Sn^{4+}		Te^{2-}	I^-	
Cs^+	Ba^{2+}									Au^+ Au^{3+}	Hg_2^{2+} Hg^{2+}		Pb^{2+} Pb^{4+}				

Figura 2.11 Iones monoatómicos comunes ordenados según sus posiciones en la tabla periódica. Observe que el ion Hg_2^{2+} contiene dos átomos.

2.6 Fórmulas químicas

Los químicos utilizan ***fórmulas químicas*** para *expresar la composición de las moléculas y los compuestos iónicos por medio de los símbolos químicos*. Composición significa no solamente los elementos presentes, sino también la proporción en la cual se combinan los átomos. En este punto se consideran dos tipos de fórmulas: fórmulas moleculares y fórmulas empíricas.

Fórmulas moleculares

Una ***fórmula molecular*** *indica el número exacto de átomos de cada elemento que están presentes en la unidad más pequeña de una sustancia*. En el análisis sobre moléculas, cada ejemplo se presenta con su fórmula molecular entre paréntesis. Así, H_2 es la fórmula molecular del hidrógeno, O_2 representa al oxígeno, O_3 es el ozono y H_2O representa al agua. El subíndice numérico indica el número de átomos de cada elemento que están presentes. En el caso del H_2O no aparece un subíndice para el O debido a que sólo hay un átomo de oxígeno en una molécula de agua; de esta manera se omite el subíndice "uno" de las fórmulas. Obsérvese que oxígeno (O_2) y ozono (O_3) son alótropos del oxígeno. Un ***alótropo*** es *una de dos o más formas diferentes de un elemento*. Dos formas alotrópicas del elemento carbono: diamante y grafito, son completamente diferentes no sólo en sus propiedades químicas, sino también en su costo relativo.

Modelos moleculares

Las moléculas son demasiado pequeñas como para poder observarlas de manera directa. Una forma efectiva para visualizarlas es mediante el uso de modelos moleculares. Por lo común se utilizan dos tipos de modelos moleculares: los modelos de *esferas y barras*, y los modelos *espaciales* (figura 2.12). En los modelos de esferas y barras los átomos están representados por esferas de madera o de plástico con orificios perforados en ellas. Para representar los enlaces químicos se utilizan barras o resortes. Los ángulos que se forman entre los átomos en los modelos se aproximan a los ángulos de enlace reales de las moléculas. Con excepción del átomo de H, todas las esferas son del mismo tamaño y cada tipo de átomo está representado en color. En los modelos espaciales, los átomos están representados por esferas truncadas que se mantienen unidas a presión, de manera que los enlaces no se ven. El tamaño de las esferas

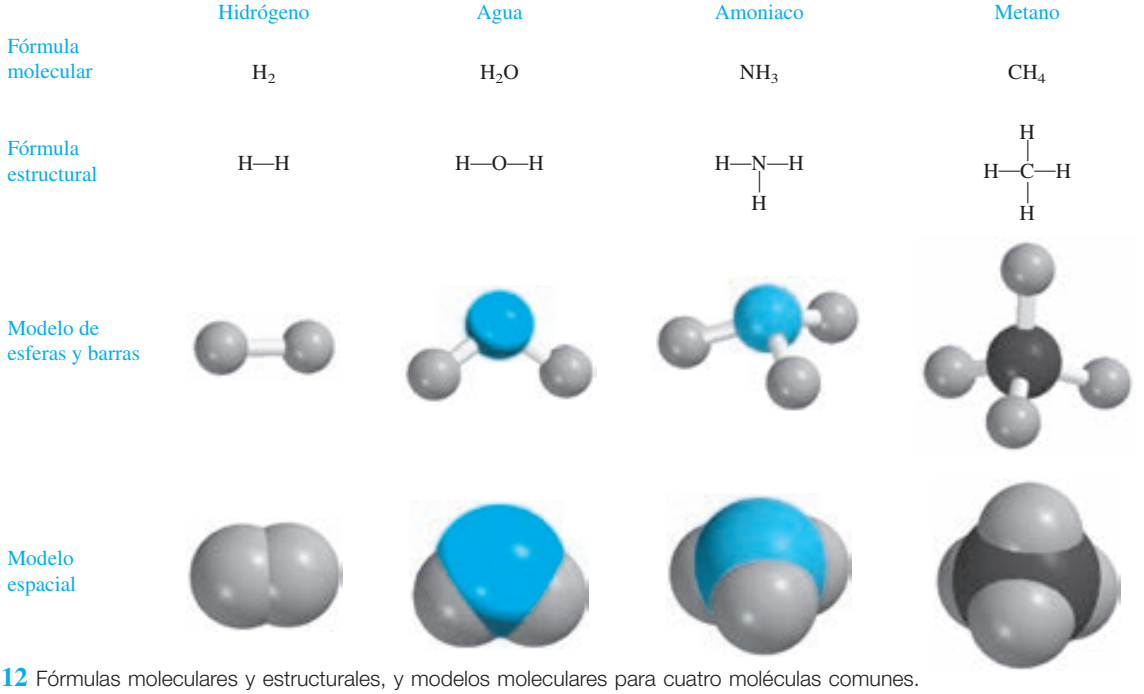


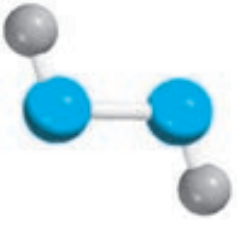
Figura 2.12 Fórmulas moleculares y estructurales, y modelos moleculares para cuatro moléculas comunes.

es proporcional al tamaño de los átomos. El primer paso para construir un modelo molecular consiste en escribir la ***fórmula estructural***, que *muestra cómo están unidos entre sí los átomos de una molécula*. Por ejemplo, se sabe que en la molécula de agua cada uno de los dos átomos de H está unido a un átomo de O. Por tanto, la fórmula estructural del agua es H−O−H. Una línea que une dos símbolos atómicos representa un enlace químico.

Los modelos de esferas y barras muestran con claridad la distribución tridimensional de los átomos y son relativamente fáciles de construir. Sin embargo, el tamaño de las esferas no es proporcional al tamaño de los átomos. Como consecuencia, las barras por lo general exageran la distancia entre los átomos de una molécula. Los modelos espaciales son más exactos porque muestran la diferencia del tamaño de los átomos. El inconveniente es que su construcción requiere de más tiempo y no muestran bien la posición tridimensional de los átomos. En este texto se utilizarán constantemente ambos modelos.

Fórmulas empíricas

La fórmula molecular del peróxido de hidrógeno, sustancia que se utiliza como antiséptico y como agente blanqueador para fibras textiles y decolorante del cabello, es H_2O_2. Esta fórmula indica que cada molécula de peróxido de hidrógeno contiene dos átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno. La proporción de átomos de hidrógeno y átomos de oxígeno en esta molécula es 2:2 o 1:1. La fórmula empírica del peróxido de hidrógeno es HO. En consecuencia, la ***fórmula empírica*** *indica cuáles elementos están presentes y la proporción mínima, en números enteros, entre sus átomos*, pero no necesariamente indica el número real de átomos en una molécula determinada. Como otro ejemplo, considere el compuesto hidrazina (N_2H_4), que se utiliza como combustible para cohetes. La fórmula empírica de la hidrazina es NH_2. La relación entre el nitrógeno y el hidrógeno es 1:2, tanto en la fórmula molecular (N_2H_4) como en la fórmula empírica (NH_2); sólo la fórmula molecular indica el número real de átomos de N (dos) y de H (cuatro) presentes en una molécula de hidrazina.



H_2O_2

La palabra "empírico" significa "derivado de la experiencia". Como se abordará en el capítulo 3, las fórmulas empíricas se determinan experimentalmente.

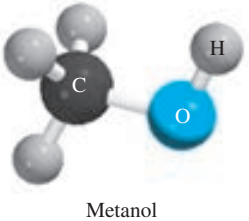
Las fórmulas empíricas son las fórmulas químicas más *sencillas*; se escriben de manera que los subíndices de las fórmulas moleculares se reduzcan a los números enteros más pequeños que sea posible. Las fórmulas moleculares son las fórmulas *reales* de las moléculas. Una vez que se conoce la fórmula molecular, también se conoce la fórmula empírica, pero no al contrario. Entonces, ¿por qué son tan importantes las fórmulas empíricas para los químicos? Como estudiaremos en el capítulo 3, cuando los químicos analizan un compuesto desconocido, por lo general el primer paso consiste en la determinación de su fórmula empírica. Con información adicional, es posible deducir la fórmula molecular.

Para muchas moléculas, la fórmula molecular y la fórmula empírica son lo mismo. Algunos ejemplos lo constituyen el agua (H_2O), el amoniaco (NH_3), el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4).

Los ejemplos 2.2 y 2.3 se refieren a la forma de expresar las fórmulas moleculares a partir de modelos moleculares y cómo expresar fórmulas empíricas con base en fórmulas moleculares.

EJEMPLO 2.2

Escriba la fórmula molecular del metanol, disolvente orgánico y anticongelante, a partir del modelo de esferas y barras que se muestra al margen.



Metanol

Solución Analice el código de colores para los átomos. Tiene cuatro átomos de H, un átomo de C, y un átomo de O. En consecuencia, la fórmula molecular es CH_4O. Sin embargo, la manera común de escribir la fórmula molecular del metanol es CH_3OH porque así se muestra cómo están unidos los átomos en la molécula.

Ejercicio de práctica Escriba la fórmula molecular del cloroformo, que se utiliza como disolvente y como agente para limpieza. El modelo de esferas y barras del cloroformo se muestra al margen en la página siguiente.

Problemas similares: 2.47, 2.48.

EJEMPLO 2.3

Escriba la fórmula empírica de las siguientes moléculas: *a*) acetileno (C_2H_2), que se utiliza en los sopletes para la soldadura; *b*) glucosa ($C_6H_{12}O_6$), sustancia conocida como azúcar sanguíneo; *c*) óxido nitroso (N_2O), compuesto gaseoso utilizado como anestésico (gas hilarante) y como propelente para cremas en aerosol.

Estrategia Recuerde que para establecer la fórmula empírica, los subíndices de la fórmula molecular se deben escribir como los números enteros más pequeños que sea posible.

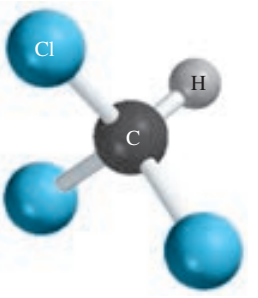
Solución

a) En el acetileno hay dos átomos de carbono y dos átomos de hidrógeno. Dividiendo los subíndices entre 2, se obtiene la fórmula empírica CH.

b) En la glucosa hay seis átomos de carbono, 12 átomos de hidrógeno y seis átomos de oxígeno. Al dividir los subíndices entre seis se obtiene la fórmula empírica CH_2O. Observe que al dividir los subíndices entre tres, se obtendría la fórmula $C_2H_4O_2$. Aunque la relación de átomos de carbono a hidrógeno y a oxígeno en $C_2H_4O_2$ es la misma que en $C_6H_{12}O_6$ (1:2:1), $C_2H_4O_2$ no es la fórmula más sencilla porque los subíndices no mantienen la proporción más pequeña en números enteros.

c) Debido a que los subíndices en N_2O son los números enteros más pequeños posibles, la fórmula empírica del óxido nitroso es la misma que su fórmula molecular.

Ejercicio de práctica Escriba la fórmula empírica de la cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), estimulante que se encuentra en el té y el café.



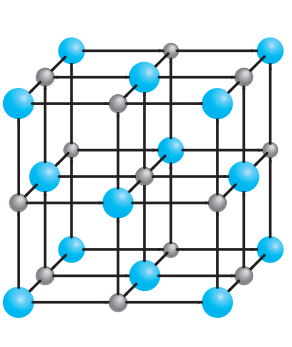
Cloroformo

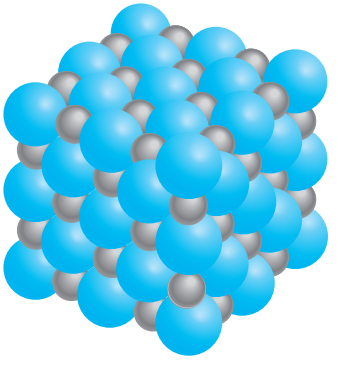
Problemas similares: 2.45, 2.46.

Fórmulas de los compuestos iónicos

Las fórmulas de los compuestos iónicos por lo general son las mismas que sus fórmulas empíricas debido a que los compuestos iónicos no están formados por unidades moleculares discretas. Por ejemplo, una muestra sólida de cloruro de sodio (NaCl) consiste en el mismo número de iones Na^+ y Cl^- dispuestos en una red tridimensional (figura 2.13). En este compuesto existe una proporción de cationes y aniones de 1:1, de forma que el compuesto es eléctricamente neutro. Como puede apreciarse en la figura 2.13, en el NaCl no se encuentra un ion Na^+ asociado a un ion Cl^- en particular. De hecho, cada ion Na^+ es atraído por los seis iones Cl^- que le rodean, y viceversa. Así, NaCl es la fórmula empírica del cloruro de sodio. En otros compuestos iónicos la estructura real puede ser diferente, pero el arreglo de cationes y aniones es de tal forma que los compuestos son eléctricamente neutros. Observe que en la fórmula de un compuesto iónico no se muestra la carga del catión ni del anión.

Reacción del sodio metálico con el cloro gaseoso para formar el cloruro de sodio.


a)


b)

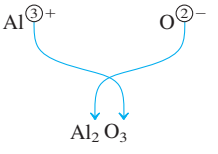
c)

Figura 2.13 *a*) Estructura del NaCl sólido. *b*) En realidad, los cationes están en contacto con los aniones. Tanto en *a*) como en *b*) las esferas más pequeñas representan iones Na^+ y las esferas más grandes, iones Cl^-. *c*) Cristales de NaCl.

Para que los compuestos iónicos sean eléctricamente neutros, la suma de las cargas de los cationes y de los aniones de una fórmula debe ser igual a cero. Si las cargas de los cationes y de los aniones son numéricamente diferentes, se aplica la siguiente regla para que la fórmula sea eléctricamente neutra: *el subíndice del catión debe ser numéricamente igual a la carga del anión, y el subíndice del anión debe ser numéricamente igual a la carga del catión.* Si las cargas son numéricamente iguales, los subíndices no serán necesarios. Esta regla se deriva del hecho de que debido a que las fórmulas de los compuestos iónicos normalmente son sus fórmulas empíricas, los subíndices siempre se deben reducir a las proporciones más pequeñas posibles. Considere los siguientes ejemplos.

Refiérase a la figura 2.11 para cargas de cationes y aniones.

- **Bromuro de potasio.** El catión potasio K^+ y el anión bromuro Br^- se combinan para formar el compuesto iónico bromuro de potasio. La suma de las cargas es $+1 + (-1) = 0$, de modo que no es necesario escribir subíndices. La fórmula es KBr.
- **Yoduro de zinc.** El catión zinc Zn^{2+} y el anión yoduro I^- se combinan para formar yoduro de zinc. La suma de las cargas de un ion Zn^{2+} y un ion I^- es $+2 + (-1) = +1$. Para que la suma de las cargas sea igual a cero se debe multiplicar por 2 la carga -1 del anión y agregar un subíndice "2" al símbolo del yodo. En consecuencia, la fórmula del yoduro de zinc es ZnI_2.
- **Óxido de aluminio.** El catión es Al^{3+} y el anión oxígeno es O^{2-}. El siguiente diagrama ayuda para la determinación de los subíndices del compuesto formado por el catión y el anión:



Observe que en cada uno de los tres ejemplos anteriores, los subíndices están en las razones más pequeñas.

La suma de las cargas es $2(+3) + 3(-2) = 0$. Así, la fórmula del óxido de aluminio es Al_2O_3.

Cuando el magnesio se quema en el aire, forma óxido de magnesio y nitruro de magnesio.

EJEMPLO 2.4

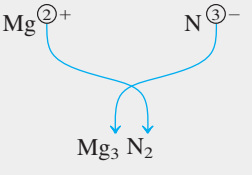
Escriba la fórmula del nitruro de magnesio, que contenga los iones Mg^{2+} y N^{3-}.

Estrategia Nuestra guía para escribir fórmulas para compuestos iónicos es la neutralidad eléctrica; es decir, la carga total en el catión debe ser igual a la carga total en el anión. Debido a que las cargas en los iones Mg^{2+} y N^{3-} no son iguales, sabemos que la fórmula no puede ser MgN. En cambio, escribimos la fórmula como Mg_xN_y, donde x y y son los subíndices que se deben determinar.

Solución Para satisfacer la neutralidad eléctrica se debe mantener la siguiente relación:

$$(+2)x + (-3)y = 0$$

Al resolver esta ecuación obtenemos $x/y = 3/2$. Si sustituimos $x = 3$ y $y = 2$, tenemos



Verificación Los subíndices se redujeron a la proporción de átomos más pequeña en números enteros debido a que la fórmula química de un compuesto iónico por lo general es su fórmula empírica.

Problemas similares 2.43, 2.44.

Ejercicio de práctica Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) sulfato de cromo (que contiene los iones Cr^{3+} y SO_4^{2-}) y *b*) óxido de titanio (que contiene los iones Ti^{4+} y O^{2-}).

Revisión de conceptos

Relacione cada uno de los siguientes diagramas con los siguientes compuestos iónicos: Al_2O_3, LiH, Na_2S, $Mg(NO_3)_2$. (Las esferas grises representan los cationes y las que aparecen en color, los aniones.)

a) *b)* *c)* *d)*

2.7 Nomenclatura de los compuestos

Cuando la química era una ciencia joven y el número de compuestos conocidos pequeño, era posible memorizar todos los nombres. Muchos nombres se derivaban de su aspecto físico, de sus propiedades, de su origen o de sus aplicaciones, por ejemplo, leche de magnesia, gas hilarante, piedra caliza, sosa cáustica, lejía, sosa para lavar y polvo de hornear.

En la actualidad el número de compuestos conocidos sobrepasa los 20 millones. Por fortuna no es necesario memorizar sus nombres. A través de los años, los químicos han diseñado un sistema claro para nombrar las sustancias químicas. Las reglas propuestas son aceptadas mundialmente, lo que facilita la comunicación entre los químicos y proporciona una forma útil para trabajar con la abrumadora variedad de sustancias. El aprendizaje de estas reglas en el momento actual proporciona un beneficio casi inmediato a medida que se avanza en el estudio de la química.

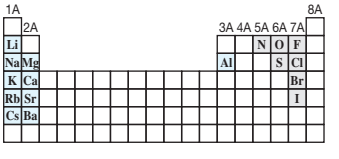
Para iniciar el estudio de la *nomenclatura* química, es decir, el nombre de los compuestos químicos, es necesario, primero, distinguir entre compuestos inorgánicos y orgánicos. Los ***compuestos orgánicos*** *contienen carbono, comúnmente combinado con elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre*. El resto de los compuestos se clasifican como ***compuestos inorgánicos***. Por conveniencia, algunos compuestos que contienen carbono, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), disulfuro de carbono (CS_2), compuestos que contienen el grupo cianuro (CN^-), así como los grupos carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) se consideran compuestos inorgánicos. En la sección 2.8 se presenta una breve introducción al tema de los compuestos orgánicos.

Para organizar y simplificar el estudio de la nomenclatura, los compuestos inorgánicos se dividen en cuatro categorías: compuestos iónicos, compuestos moleculares, ácidos y bases e hidratos.

Compuestos iónicos

En la sección 2.5 aprendimos que los compuestos iónicos están formados por cationes (iones positivos) y aniones (iones negativos). Con excepción del ion amonio, NH_4^+, todos los cationes de interés se derivan de átomos metálicos. Los nombres de los cationes metálicos provienen del nombre de los elementos. Por ejemplo:

Elemento		Nombre del catión	
Na	sodio	Na^+	ion sodio (o catión sodio)
K	potasio	K^+	ion potasio (o catión potasio)
Mg	magnesio	Mg^{2+}	ion magnesio (o catión magnesio)
Al	aluminio	Al^{3+}	ion aluminio (o catión aluminio)



Los metales más reactivos (en color) y los no metales más reactivos (gris) se combinan para formar compuestos iónicos.

Muchos compuestos iónicos son ***compuestos binarios***, o *compuestos formados solamente por dos elementos*. Para los compuestos binarios, primero se nombra el anión no metálico seguido por el catión metálico. De esta manera, el NaCl es cloruro de sodio. La nomenclatura

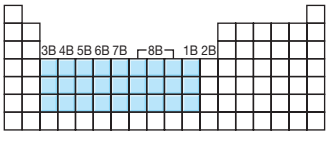
TABLA 2.2 Nomenclatura con el sufijo "uro" para algunos aniones monoatómicos comunes según su posición en la tabla periódica

Grupo 4A	Grupo 5A	Grupo 6A	Grupo 7A
C carburo (C^{4-})*	N nitruro (N^{3-})	O óxido (O^{2-})	F fluoruro (F^-)
Si siliciuro (Si^{4-})	P fosfuro (P^{3-})	S sulfuro (S^{2-})	Cl cloruro (Cl^-)
		Se selenuro (Se^{2-})	Br bromuro (Br^-)
		Te telururo (Te^{2-})	I yoduro (I^-)

* La palabra "carburo" también se utiliza para el anión C_2^{2-}.

del anión se forma tomando la primera parte del nombre del elemento (cloro) y agregando el sufijo "uro". También son compuestos binarios el bromuro de potasio (KBr), el yoduro de zinc (ZnI_2) y el óxido de aluminio (Al_2O_3). En la tabla 2.2 se muestra la nomenclatura con el sufijo "uro" de algunos aniones monoatómicos comunes, según su posición en la tabla periódica.

El sufijo "uro" también se utiliza para algunos grupos de aniones que contienen elementos diferentes, como el hidróxido (OH^-) y el cianuro (CN^-). Así, los compuestos LiOH y KCN se nombran hidróxido de litio y cianuro de potasio, respectivamente. Éstas, así como algunas otras sustancias iónicas, se denominan ***compuestos ternarios***, lo que significa que son *compuestos formados por tres elementos*. En la tabla 2.3 se enumeran en orden alfabético los nombres de algunos cationes y aniones comunes.



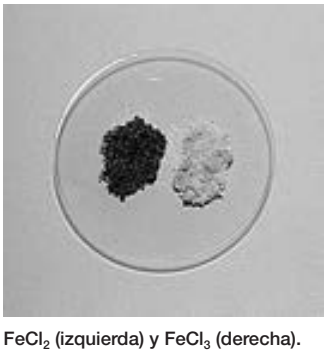
Los metales de transición son los elementos de los grupos 1B y 3B-8B (vea la figura 2.10).

Algunos metales, en particular los *metales de transición*, pueden formar más de un tipo de catión. Considere el hierro como ejemplo. El hierro puede formar dos cationes Fe^{2+} y Fe^{3+}. El sistema antiguo de nomenclatura, que todavía tiene cierto uso, asigna el sufijo "oso" al catión con menor carga positiva, y el sufijo "ico" al catión con mayor carga positiva:

Fe^{2+} ion ferroso
Fe^{3+} ion férrico

Los nombres de los compuestos que forman estos iones hierro con el cloro serían:

$FeCl_2$ cloruro ferroso
$FeCl_3$ cloruro férrico



$FeCl_2$ (izquierda) y $FeCl_3$ (derecha).

Este método para nombrar los iones presenta algunas limitaciones. La primera es que los sufijos "oso" e "ico" no proporcionan información con respecto a la carga real de los dos cationes involucrados. Así, el ion férrico es Fe^{3+}, pero el catión de cobre llamado cúprico tiene la fórmula Cu^{2+}. Además, las terminaciones "oso" e "ico" proporcionan el nombre sólo para dos cationes. Algunos elementos metálicos pueden adoptar tres o más diferentes cargas positivas en los compuestos. En consecuencia, cada vez es más común designar los diferentes cationes mediante el empleo de números romanos. Este método recibe el nombre de sistema de Stock.[13] De acuerdo con este sistema, el número romano I indica una carga positiva, II significa dos cargas positivas, y así sucesivamente. Por ejemplo, los átomos de manganeso (Mn) pueden adoptar diferentes cargas positivas:

Recuerde que los números romanos se refieren a las cargas en los cationes metálicos.

Mn^{2+}: MnO óxido de manganeso(II)
Mn^{3+}: Mn_2O_3 óxido de manganeso(III)
Mn^{4+}: MnO_2 óxido de manganeso(IV)

Los nombres de estos compuestos se leen "óxido de manganeso dos", "óxido de manganeso tres" y "óxido de manganeso cuatro". Al emplear el sistema de Stock, el ion ferroso y el ion

[13] Alfred E. Stock (1876-1946). Químico alemán. Stock realizó la mayor parte de su investigación sobre la síntesis y caracterización de los compuestos de boro, berilio y silicio. Fue el primer científico en estudiar el peligro del envenenamiento por mercurio.

TABLA 2.3 Nombres y fórmulas de algunos cationes y aniones inorgánicos comunes

Catión	Anión
aluminio (Al^{3+})	bromuro (Br^-)
amonio (NH_4^+)	carbonato (CO_3^{2-})
bario (Ba^{2+})	cianuro (CN^-)
cadmio (Cd^{2+})	clorato (ClO_3^-)
calcio (Ca^{2+})	cloruro (Cl^-)
cesio (Cs^+)	cromato (CrO_4^{2-})
cobalto(II) o cobaltoso (Co^{2+})	dicromato ($Cr^2O_7^{2-}$)
cobre(I) o cuproso (Cu^+)	dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$)
cobre(II) o cúprico (Cu^{2+})	fluoruro (F^-)
cromo(III) o crómico (Cr^{3+})	fosfato (PO_4^{3-})
estaño(II) o estanoso (Sn^{2+})	hidrógeno carbonato o bicarbonato (HCO_3^-)
estroncio (Sr^{2+})	hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})
hidrógeno (H^+)	hidrógeno sulfato o bisulfato (HSO_4^-)
hierro(II) o ferroso (Fe^{2+})	hidróxido (OH^-)
hierro(III) o férrico(Fe^{3+})	hidruro (H^-)
litio (Li^+)	nitrato (NO_3^-)
magnesio (Mg^{2+})	nitrito (NO_2^-)
manganeso(II) o manganoso (Mn^{2+})	nitruro (N^{3-})
mercurio(I) o mercuroso (Hg_2^{2+})*	óxido (O^{2-})
mercurio(II) o mercúrico (Hg^{2+})	permanganato (MnO_4^-)
plata (Ag^+)	peróxido (O_2^{2-})
plomo(II) o plumboso (Pb^{2+})	sulfato (SO_4^{2-})
potasio (K^+)	sulfito (SO_3^{2-})
rubidio (Rb^+)	sulfuro (S^{2-})
sodio (Na^+)	tiocianato (SCN^-)
zinc (Zn^{2+})	yoduro (I^-)

* El mercurio(I) existe como un par, según se señala.

férrico se designan como hierro(II) y hierro(III), respectivamente; el cloruro ferroso se denominará cloruro de hierro(II), en tanto que el cloruro férrico será cloruro de hierro(III). Según la práctica moderna, en este libro se utilizará el sistema de Stock para nombrar los compuestos.

Los ejemplos 2.5 y 2.6 ilustran cómo nombrar los compuestos iónicos y escribir sus fórmulas, con base en la información de la figura 2.11 así como en las tablas 2.2 y 2.3.

EJEMPLO 2.5

Nombre los siguientes compuestos: *a*) $Cu(NO_3)_2$, *b*) KH_2PO_4 y *c*) NH_4ClO_3.

Estrategia Observe que los compuestos en *a*) y *b*) contienen átomos tanto metálicos como no metálicos, así que esperamos que sean compuestos iónicos. No existen átomos metálicos en *c*) pero existe un grupo amonio, el cual tiene una carga positiva. Así, NH_4ClO_3 también es un compuesto iónico. Nuestra referencia para los nombres de los cationes y aniones es la tabla

(*continúa*)

2.3. Recuerde que si un átomo metálico puede formar cationes de diferentes cargas (vea la figura 2.11), es necesario emplear el sistema de Stock.

Solución

a) Debido a que el ion nitrato (NO_3^-) tiene una carga negativa, el ion cobre debe tener dos cargas positivas. Debido a que el cobre forma los iones Cu^+ y Cu^{2+}, necesitamos utilizar el sistema Stock y denominar al compuesto nitrato de cobre(II).

b) El catión es K^+ y el anión es $H_2PO_4^-$ (dihidrógeno fosfato). Debido a que el potasio sólo forma un tipo de ion (K^+), no es necesario escribir potasio(I) en el nombre. El compuesto es dihidrógeno fosfato de potasio.

c) El catión es NH_4^+ (ion amonio) y el anión es ClO_3^-. El compuesto es clorato de amonio.

Problemas similares: 2.57*b*), *e*), *f*).

Ejercicio de práctica Nombre los siguientes compuestos: *a*) PbO y *b*) Li_2SO_3.

EJEMPLO 2.6

Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: *a*) nitrito de mercurio(I), *b*) sulfuro de cesio y *c*) fosfato de calcio.

Estrategia En la tabla 2.3 encontramos las fórmulas de cationes y aniones. Recuerde que los números romanos en el sistema de Stock proporcionan información útil acerca de las cargas del catión.

Solución

a) El número romano muestra que el ion mercurio tiene una carga +1. Sin embargo, el ion mercurio(I) es diatómico (es decir, Hg_2^{2+}) y el ion nitrito es NO_2^-. Por tanto, la fórmula es $Hg_2(NO_2)_2$.

Observe que los subíndices de este compuesto iónico no se reducen a su mínima proporción, ya que el ion Hg(I) se encuentra en forma de par o dímero.

b) Cada ion sulfuro tiene dos cargas negativas y cada ion cesio tiene una carga positiva (el cesio está en el grupo 1A, como el sodio). En consecuencia, la fórmula es Cs_2S.

c) Cada ion calcio (Ca^{2+}) tiene dos cargas positivas, y cada ion fosfato (PO_4^{3-}) tiene tres cargas negativas. Para que la suma de las cargas sea igual a cero, debemos ajustar el número de cationes y aniones:

$$3(+2) + 2(-3) = 0$$

Así, la fórmula es $Ca_3(PO_4)_2$.

Problemas similares: 2.59*a*), *b*), *d*), *h*), *i*).

Ejercicio de práctica Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) sulfato de rubidio, *b*) hidruro de bario.

Compuestos moleculares

A diferencia de los compuestos iónicos, los compuestos moleculares están formados por unidades moleculares discretas. Por lo general están formados por elementos no metálicos (vea la figura 2.10). Muchos compuestos moleculares son compuestos binarios. La nomenclatura de los compuestos moleculares binarios se hace de manera similar a la de los compuestos iónicos binarios. Se nombra primero el segundo elemento de la fórmula, a cuya raíz se adiciona el sufijo -uro y después se nombra el primer elemento. Algunos ejemplos son:

HCl	cloruro de hidrógeno
HBr	bromuro de hidrógeno
SiC	carburo de silicio

Es muy común que un par de elementos forme diferentes compuestos. En estos casos se evita la confusión en la nomenclatura de los compuestos mediante el uso de prefijos griegos que denotan el número de átomos de cada uno de los elementos presentes (vea la tabla 2.4). Analice los siguientes ejemplos:

CO	monóxido de carbono
CO_2	dióxido de carbono
SO_2	dióxido de azufre
SO_3	trióxido de azufre
NO_2	dióxido de nitrógeno
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno

Las siguientes pautas son útiles para nombrar compuestos con prefijos:

- El prefijo "mono-" puede omitirse para el primer elemento de la fórmula. Por ejemplo, PCl_3 se nombra tricloruro de fósforo y no tricloruro de monofósforo. Así, la ausencia de un prefijo para el primero de los elementos de la fórmula generalmente significa que sólo hay un átomo de ese elemento en la molécula.
- Para el caso de los óxidos, en algunas ocasiones se omite la terminación "a" del prefijo. Por ejemplo, N_2O_4 se denomina tetróxido de dinitrógeno y no tetraóxido de dinitrógeno.

TABLA 2.4

Prefijos griegos utilizados en la nomenclatura de compuestos moleculares

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

La excepción para el uso de prefijos griegos es el caso de compuestos moleculares que contienen hidrógeno. Tradicionalmente, muchos de estos compuestos se llaman por sus nombres comunes no sistemáticos, o bien mediante nombres que no indican el número de átomos de H presentes:

B_2H_6	diborano
CH_4	metano
SiH_4	silano
NH_3	amoniaco
PH_3	fosfina
H_2O	agua
H_2S	sulfuro de hidrógeno

Los compuestos binarios que contienen carbono e hidrógeno son compuestos orgánicos; no siguen las mismas convenciones de nomenclatura. Estudiaremos la nomenclatura de los compuestos orgánicos en el capítulo 14.

Observe que el orden en que se escriben los elementos en las fórmulas es irregular para los compuestos que contienen hidrógeno. En el agua y el sulfuro de hidrógeno, se escribe primero el H, en tanto que en los otros compuestos aparece al final.

En general es muy sencillo escribir las fórmulas de los compuestos moleculares. Así, el nombre trifluoruro de arsénico indica que hay un átomo de As y tres átomos de F en cada molécula y que la fórmula molecular es AsF_3. Observe que el orden de aparición de los elementos en la fórmula es el mismo que su nombre.

EJEMPLO 2.7

Nombre los siguientes compuestos moleculares: *a*) $SiCl_4$ y *b*) P_4O_{10}.

Estrategia Para los prefijos se hace referencia a la tabla 2.4. En *a*) hay sólo un átomo de Si, así que no utilizamos el prefijo "mono".

Solución *a*) Debido a que hay cuatro átomos de cloro presentes, el compuesto es tetracloruro de silicio.

b) Hay cuatro átomos de fósforo y diez átomos de oxígeno presentes, de manera que el compuesto es decóxido de tetrafósforo. Observe que se omite la "a" del prefijo "deca".

Ejercicio de práctica Nombre los siguientes compuestos moleculares: *a*) NF_3 y *b*) Cl_2O_7.

Problemas similares: 2.57*c*), *i*), *j*).

EJEMPLO 2.8

Escriba las fórmulas químicas para los siguientes compuestos moleculares: *a*) disulfuro de carbono y *b*) hexabromuro de disilicio.

Estrategia Aquí necesitamos convertir los prefijos en números de átomos (vea la tabla 2.4). Debido a que no existe prefijo para el carbono en *a*), esto significa que sólo hay un átomo de carbono presente.

Solución *a*) Dado que hay un átomo de carbono y dos átomos de azufre presentes, la fórmula es CS_2.
b) Hay dos átomos de silicio y seis átomos de bromo presentes, por lo que la fórmula es Si_2Br_6.

Problemas similares: 2.59*g*), *j*).

Ejercicio de práctica Escriba las fórmulas químicas para los siguientes compuestos moleculares: *a*) tetrafluoruro de azufre, *b*) pentóxido de dinitrógeno.

En la figura 2.14 se resumen los pasos para la nomenclatura de los compuestos iónicos y de los compuestos moleculares binarios.

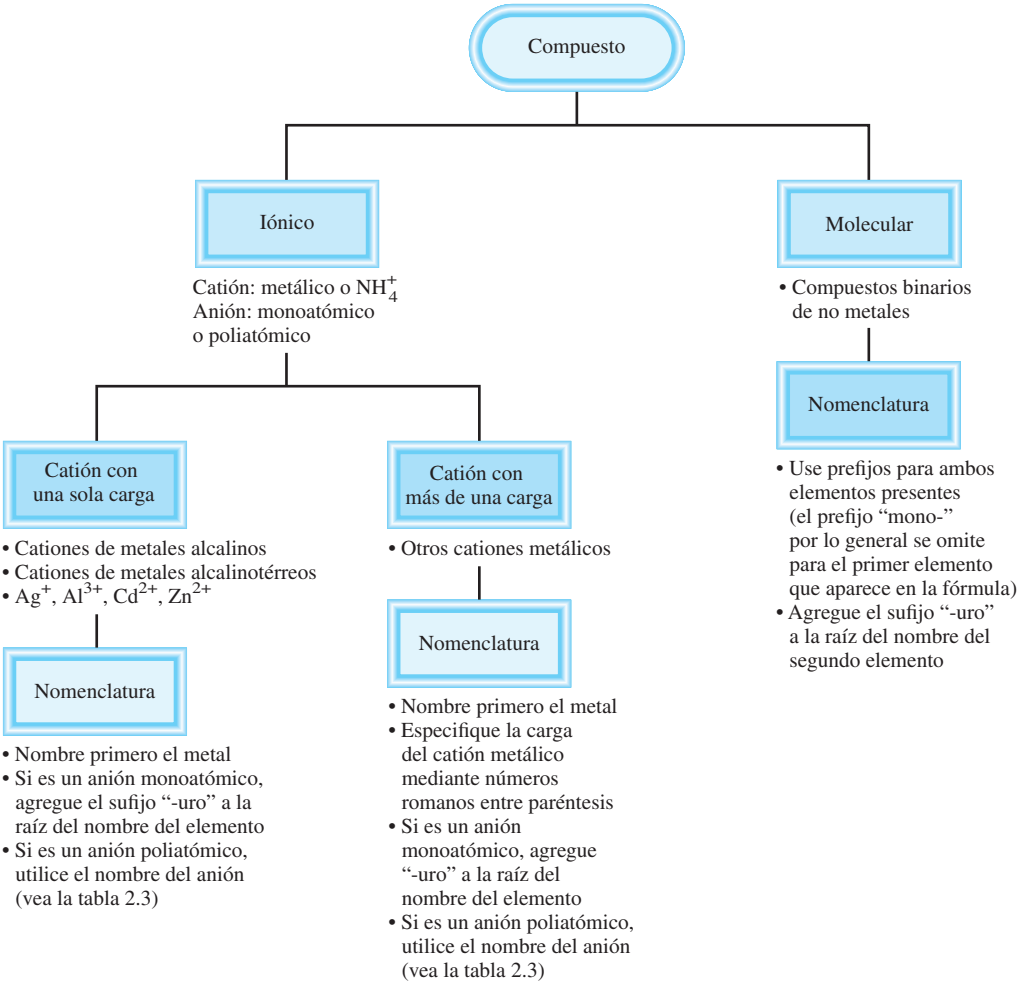


Figura 2.14 Pasos para la nomenclatura de compuestos iónicos y de compuestos moleculares binarios.

Ácidos y bases

Nomenclatura de ácidos

Un ***ácido*** se describe como *una sustancia que libera iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelve en agua.* (H^+ es equivalente a un protón, y con frecuencia se nombra de esa forma.) Las fórmulas de los ácidos contienen uno o más átomos de hidrógeno, así como un grupo aniónico. Los aniones cuyo nombre termina en "uro" forman ácidos cuyo nombre termina en "hídrico", como se muestra en la tabla 2.5. En algunos casos se pueden asignar dos nombres diferentes a la misma fórmula química.

HCl	cloruro de hidrógeno
HCl	ácido clorhídrico

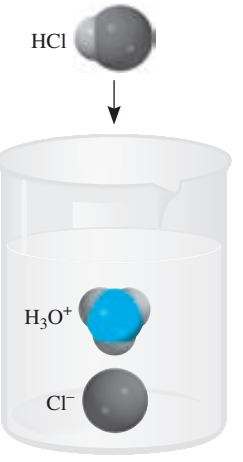
El nombre asignado al compuesto depende de su estado físico. En estado gaseoso o en estado líquido puro, HCl es un compuesto molecular que recibe el nombre de cloruro de hidrógeno. Cuando se encuentra disuelto en agua, sus moléculas se separan en los iones H^+ y Cl^-; en esta forma, la sustancia se llama ácido clorhídrico.

Los ***oxiácidos*** son ácidos que *contienen hidrógeno, oxígeno y otro elemento (el elemento central).* Las fórmulas de los oxiácidos por lo general se escriben con el H en primer lugar, seguido por el elemento central y al final el O. Usamos los siguientes cinco ácidos comunes como referencia en la nomenclatura de oxiácidos:

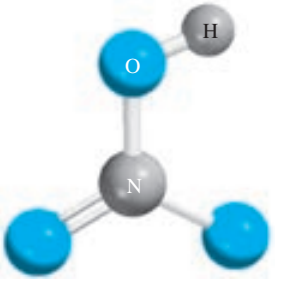
H_2CO_3	ácido carbónico
$HClO_3$	ácido clórico
HNO_3	ácido nítrico
H_3PO_4	ácido fosfórico
H_2SO_4	ácido sulfúrico

Con frecuencia dos o más oxiácidos tienen el mismo átomo central pero diferente número de átomos de O. En relación con los oxiácidos cuyos nombres terminan en "-ico", se utilizan las siguientes reglas para nombrar estos compuestos:

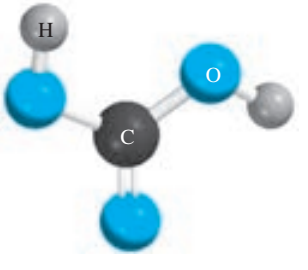
1. Al agregar un átomo de O al ácido "-ico", el ácido se llamará ácido "pér...ico". Así, la adición de un átomo de O a $HClO_3$ cambia el nombre de ácido clórico a ácido perclórico, $HClO_4$.
2. Al quitar un átomo de O al ácido "-ico", el ácido se llama ácido "-oso". Así, el ácido nítrico, HNO_3, se transforma en ácido nitroso, HNO_2.
3. Al quitar dos átomos de O del ácido "-ico", el ácido se llama ácido "hipo...oso". Así, cuando $HBrO_3$ se convierte en HBrO, el ácido se llama ácido hipobromoso.



Cuando se disuelve en agua, la molécula de HCl se convierte en los iones H^+ y Cl^-. El ion H^+ se asocia a una o más moléculas de agua, y por lo general se representa como H_3O^+.



HNO_3



H_2CO_3

Observe que todos estos ácidos se presentan como compuestos moleculares en la fase gaseosa.

TABLA 2.5 Algunos ácidos sencillos

Anión	Ácido correspondiente
F^- (fluoruro)	HF (ácido fluorhídrico)
Cl^- (cloruro)	HCl (ácido clorhídrico)
Br^- (bromuro)	HBr (ácido bromhídrico)
I^- (yoduro)	HI (ácido yodhídrico)
CN^- (cianuro)	HCN (ácido cianhídrico)
S^{2-} (sulfuro)	H_2S (ácido sulfhídrico)

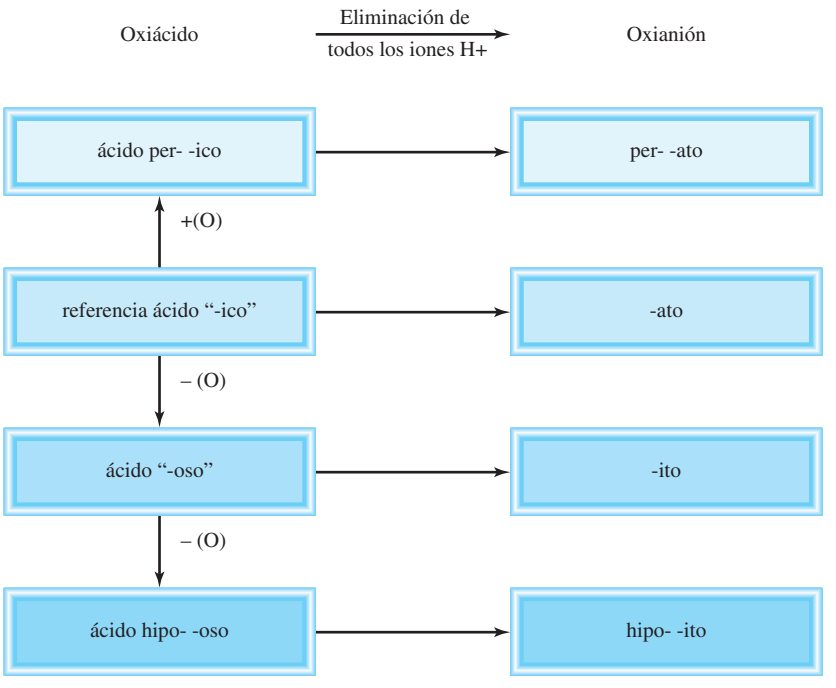
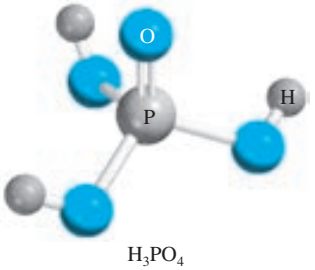


Figura 2.15 Nomenclatura de oxiácidos y oxianiones.

Las reglas para nombrar los ***oxianiones***, que son los *aniones de los oxiácidos*, son las siguientes:

1. Cuando se quitan todos los iones H del ácido "-ico", el nombre del anión termina en "-ato". Por ejemplo, el anión CO_3^{2-}, derivado de H_2CO_3, se llama carbonato.
2. Cuando se quitan todos los iones H del ácido "-oso", el nombre del anión termina en "-ito". Así, el anión ClO_2^-, derivado de $HClO_2$, se llama clorito.
3. Los nombres de los aniones a los cuales se han quitado uno o más iones hidrógeno, pero no todos, deben indicar el número de iones H presentes. Por ejemplo, considere los aniones derivados del ácido fosfórico:

H_3PO_4	ácido fosfórico
$H_2PO_4^-$	dihidrógeno fosfato
HPO_4^{2-}	hidrógeno fosfato
PO_4^{3-}	fosfato



H_3PO_4

Observe que por lo general se omite el prefijo "mono-" cuando sólo hay un H en el anión. La figura 2.15 resume la nomenclatura de los oxiácidos y de los oxianiones, y en la tabla 2.6 se presentan los nombres de los oxiácidos y los oxianiones que contienen cloro.

TABLA 2.6 Nombres de oxiácidos y oxianiones que contienen cloro

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

En el ejemplo 2.9 se muestra la nomenclatura de un oxiácido y un oxianión.

EJEMPLO 2.9

Nombre el siguiente oxiácido y oxianión: *a*) H_3PO_3, *b*) IO_4^-.

Estrategia Para la nomenclatura del ácido en *a*), primero identificamos el ácido de referencia, cuyo nombre termina con "ico", como se muestra en la figura 2.15. En *b*) necesitamos convertir el anión al ácido del que se deriva mostrado en la tabla 2.6.

Solución *a*) Empezamos con el ácido de referencia, el ácido fosfórico (H_3PO_4). Como el H_3PO_3 tiene un átomo de O menos, se llama ácido fosforoso.
b) El ácido del que se deriva es HIO_4 Debido a que el ácido tiene un átomo de O más que el ácido de referencia, ácido yódico (HIO_3), se llama ácido peryódico. En consecuencia, el anión derivado del HIO_4 se llama peryodato.

Ejercicio de práctica Nombre el siguiente oxiácido y el oxianión: *a*) HBrO, *b*) HSO_4^-.

Problema similar: 2.58 *f*).

Nomenclatura de bases

Una ***base*** se describe como *una sustancia que libera iones hidróxido (OH^-) cuando está disuelta en agua*. Algunos ejemplos son:

NaOH	hidróxido de sodio
KOH	hidróxido de potasio
$Ba(OH)_2$	hidróxido de bario

El amoniaco (NH_3) es un compuesto molecular en estado gaseoso o en estado líquido puro; también se clasifica como base común. A primera vista podría parecer una excepción a la definición de una base. Pero debe hacerse notar que lo que se requiere para que una sustancia se clasifique como base es que *libere* iones hidróxido cuando está disuelta en agua, y no es necesario que contenga iones hidróxido en su estructura. De hecho, cuando el amoniaco se disuelve en agua, el NH_3 reacciona parcialmente con ella para formar iones NH_4^+ y OH^-. Por esta razón se clasifica como base.

Hidratos

Los ***hidratos*** son *compuestos que tienen un número específico de moléculas de agua unidas a ellos*. Por ejemplo, en su estado normal, cada unidad de sulfato de cobre(II) tiene cinco moléculas de agua asociadas a él. El nombre sistemático para este compuesto es sulfato de cobre(II) pentahidratado, y su fórmula se escribe como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Las moléculas de agua se pueden eliminar por calentamiento. Cuando esto ocurre, el compuesto resultante es $CuSO_4$, que suele llamarse sulfato de cobre(II) *anhidro*; la palabra "anhidro" significa que el compuesto ya no tiene moléculas de agua unidas a él (figura 2.16). Algunos otros hidratos son:

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	cloruro de bario dihidratado
$LiCl \cdot H_2O$	cloruro de litio monohidratado
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	sulfato de magnesio heptahidratado
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	nitrato de estroncio tetrahidratado

Figura 2.16 El $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (izquierda) es azul; el $CuSO_4$ (derecha) es de color blanco.

TABLA 2.7 Nombres comunes y sistemáticos de algunos compuestos

Fórmula	Nombre común	Nombre sistemático
H_2O	Agua	Monóxido de dihidrógeno
NH_3	Amoniaco	Nitruro de trihidrógeno
CO_2	Hielo seco	Dióxido de carbono sólido
NaCl	Sal de mesa	Cloruro de sodio
N_2O	Gas hilarante	Monóxido de dinitrógeno
$CaCO_3$	Mármol, greda, piedra caliza	Carbonato de calcio
CaO	Cal viva	Óxido de calcio
$Ca(OH)_2$	Cal apagada	Hidróxido de calcio
$NaHCO_3$	Polvo para hornear	Hidrógeno carbonato de sodio
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Sosa para lavar	Carbonato de sodio decahidratado
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sal de Epsom	Sulfato de magnesio heptahidratado
$Mg(OH)_2$	Leche de magnesia	Hidróxido de magnesio
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Yeso	Sulfato de calcio dihidratado

Compuestos inorgánicos comunes

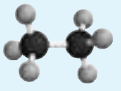
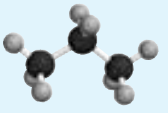
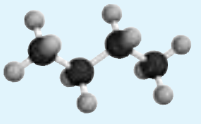
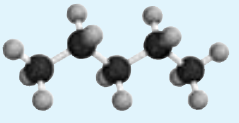
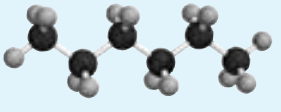
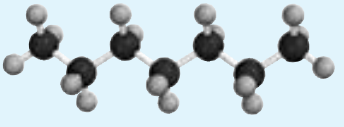
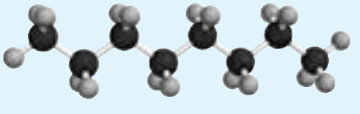
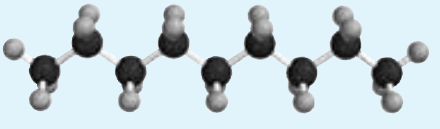
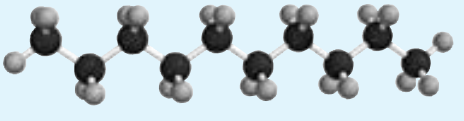
Algunos compuestos se conocen más por sus nombres comunes que por sus nombres químicos sistemáticos. En la tabla 2.7 se muestran algunos ejemplos.

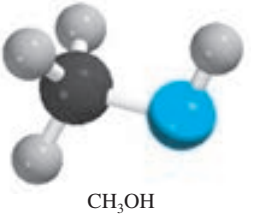
2.8 Introducción a los compuestos orgánicos

Los *hidrocarburos* constituyen el tipo más sencillo de compuestos orgánicos; contienen sólo átomos de carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos se utilizan como combustibles para la calefacción doméstica e industrial, para generar electricidad y suministrar energía a motores de combustión, y como materia prima para la industria química. Una clase de hidrocarburos se denominan *alcanos*. La tabla 2.8 muestra los nombres, fórmulas y modelos moleculares para los primeros diez alcanos de *cadena lineal*, es decir, cadenas que no tienen ramificaciones. Observe que todos los nombres tienen la terminación *–ano*. A partir del compuesto de fórmula C_5H_{12}, se utilizan los prefijos griegos de la tabla 2.4 para indicar el número de átomos de carbono presentes.

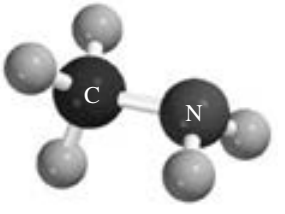
La química de los compuestos orgánicos está determinada en gran parte por los *grupos funcionales*, los cuales constan de uno o varios átomos enlazados en forma específica. Por

TABLA 2.8 Los primeros diez alcanos de cadena lineal

Nombre	Fórmula	Modelo molecular
Metano	CH_4	
Etano	C_2H_6	
Propano	C_3H_8	
Butano	C_4H_{10}	
Pentano	C_5H_{12}	
Hexano	C_6H_{14}	
Heptano	C_7H_{16}	
Octano	C_8H_{18}	
Nonano	C_9H_{20}	
Decano	$C_{10}H_{22}$	

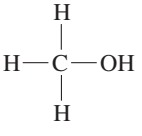


CH_3OH

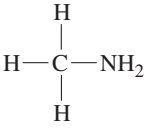


CH_3NH_2

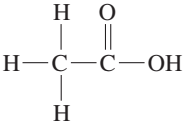
ejemplo, cuando un grupo hidroxilo (—OH), un grupo amino (—NH_2) y un grupo carboxilo (—COOH) reemplazan a un átomo de H en el metano, se generan las siguientes moléculas:



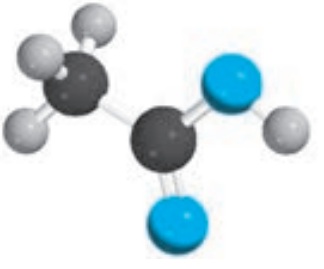
Metanol



Metilamina



Ácido acético



CH_3COOH

Las propiedades químicas de estas moléculas se pueden predecir con base en la reactividad de los grupos funcionales. Aunque no se estudiará la nomenclatura de las principales clases de compuestos orgánicos y sus propiedades en términos de los grupos funcionales sino hasta el capítulo 14, utilizaremos con frecuencia ciertos compuestos orgánicos como ejemplos para ilustrar los enlaces químicos, las reacciones ácido-base y otras propiedades a lo largo del libro.

Ecuaciones básicas

Número de masa = número de protones + número de neutrones
= número atómico + número de neutrones (2.1)

Resumen de conceptos

1. La química moderna empezó con la teoría atómica de Dalton, que establece que toda la materia está compuesta por partículas pequeñas e indivisibles llamadas átomos; que todos los átomos del mismo elemento son idénticos; que los compuestos contienen átomos de diferentes elementos combinados en proporción de números enteros, y que los átomos no se crean ni se destruyen durante las reacciones químicas (ley de la conservación de la masa).
2. Los átomos de los elementos que constituyen un compuesto en particular siempre se combinan en la misma proporción en masa (ley de las proporciones definidas). Cuando dos elementos se combinan para formar más de un compuesto, la masa del elemento que se combina con una cantidad fija de masa del otro elemento siempre es una relación de números enteros pequeños (ley de las proporciones múltiples).
3. Un átomo está constituido por un núcleo central muy denso, que contiene protones y neutrones, y por electrones que se mueven alrededor del núcleo a una distancia relativamente grande.
4. Los protones están cargados positivamente, los neutrones no tienen carga y los electrones están cargados negativamente. Los protones y neutrones tienen casi la misma masa, que es alrededor de 1 840 veces mayor que la masa de un electrón.
5. El número atómico de un elemento es el número de protones presentes en el núcleo de un átomo de ese elemento; determina su identidad. El número de masa es la suma del número de protones y de neutrones presentes en el núcleo.
6. Los isótopos son átomos de un mismo elemento, con el mismo número de protones pero diferente número de neutrones.
7. En las fórmulas químicas se combinan los símbolos de los elementos que las forman, utilizando como subíndices números enteros para indicar el tipo y número de átomos contenidos en la unidad más pequeña de un compuesto.
8. La fórmula molecular indica el número y tipo específico de átomos combinados en cada molécula de un compuesto. La fórmula empírica muestra la relación más sencilla de los átomos que forman una molécula.
9. Los compuestos químicos pueden ser compuestos moleculares (en los que la unidad más pequeña son moléculas individuales discretas) o bien compuestos iónicos, constituidos por cationes y aniones.
10. Los nombres de muchos compuestos inorgánicos se deducen a partir de algunas reglas sencillas. Las fórmulas se pueden escribir a partir de los nombres de los compuestos.
11. Los compuestos orgánicos contienen carbono y elementos como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Los hidrocarburos son el tipo más sencillo de compuestos orgánicos.

Desarrollo de competencias

Estructura del átomo

Preguntas de repaso

2.1 Defina los siguientes términos: *a*) partícula α, *b*) partícula β, *c*) rayo γ, *d*) rayos X.

2.2 Nombre los tipos de radiación que se conocen, que emiten los elementos radiactivos.

2.3 Compare las propiedades de las siguientes partículas: partículas α, rayos catódicos, protones, neutrones y electrones.

2.4 ¿Cuál es el significado del término "partícula elemental"?

2.5 Describa la contribución de cada uno de los siguientes científicos al conocimiento actual de la estructura atómica:

J. J. Thomson, R. A. Millikan, Ernest Rutherford y James Chadwick.

2.6 Describa el experimento en el que se basó la idea de que el núcleo ocupa una fracción muy pequeña del volumen total del átomo.

Problemas

2.7 El diámetro de un átomo de helio es alrededor de 1×10^2 pm. Suponga que se pudieran alinear los átomos de helio de forma que tuvieran contacto unos con otros. Aproximadamente, ¿cuántos átomos se necesitarían para cubrir una longitud de 1 cm?

2.8 En términos generales, el radio de un átomo es aproximadamente 10 000 veces mayor que su núcleo. Si un átomo pudiera amplificarse de manera que el radio de su núcleo midiera 2.0 cm, casi el tamaño de una canica, ¿cuál sería el radio del átomo en millas? (1 mi = 1 609 m).

Número atómico, número de masa e isótopos

Preguntas de repaso

2.9 Con el isótopo de helio-4 defina número atómico y número de masa. ¿Por qué el conocimiento del número atómico permite deducir el número de electrones presentes en un átomo?

2.10 ¿Por qué todos los átomos de un elemento tienen el mismo número atómico, a pesar de que pueden tener diferentes números de masa?

2.11 ¿Cómo se llaman los átomos del mismo elemento pero con diferentes números de masa?

2.12 Explique el significado de cada uno de los términos en el símbolo ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$.

Problemas

2.13 ¿Cuál es el número de masa de un átomo de hierro que tiene 28 neutrones?

2.14 Calcule el número de neutrones de ${}^{239}\mathrm{Pu}$.

2.15 Para cada una de las siguientes especies, determine el número de protones y el número de neutrones en el núcleo:

$${}^{3}_{2}\mathrm{He},\ {}^{4}_{2}\mathrm{He},\ {}^{24}_{12}\mathrm{Mg},\ {}^{25}_{12}\mathrm{Mg},\ {}^{48}_{22}\mathrm{Ti},\ {}^{79}_{35}\mathrm{Br},\ {}^{195}_{78}\mathrm{Pt}$$

2.16 Indique el número de protones, neutrones y electrones en cada una de las siguientes especies:

$${}^{15}_{7}\mathrm{N},\ {}^{33}_{16}\mathrm{S},\ {}^{63}_{29}\mathrm{Cu},\ {}^{84}_{38}\mathrm{Sr},\ {}^{130}_{56}\mathrm{Ba},\ {}^{186}_{74}\mathrm{W},\ {}^{202}_{80}\mathrm{Hg}$$

2.17 Escriba el símbolo adecuado para cada uno de los siguientes isótopos: *a*) $Z = 11, A = 23$; *b*) $Z = 28, A = 64$.

2.18 Escriba el símbolo adecuado para cada uno de los siguientes isótopos: *a*) $Z = 74, A = 186$; *b*) $Z = 80, A = 201$.

La tabla periódica

Preguntas de repaso

2.19 ¿Qué es la tabla periódica y cuál es su importancia en el estudio de la química?

2.20 Mencione dos diferencias entre un metal y un no metal.

2.21 Escriba los nombres y símbolos de cuatro elementos de cada una de las siguientes categorías: *a*) no metal, *b*) metal y *c*) metaloide.

2.22 Defina con dos ejemplos los siguientes términos: *a*) metales alcalinos, *b*) metales alcalinotérreos, *c*) halógenos, *d*) gases nobles.

Problemas

2.23 Los elementos cuyos nombres tienen la terminación *io*, generalmente son metales; por ejemplo, el sodio. Identifique un no metal cuyo nombre también termine con *io*.

2.24 Describa los cambios en las propiedades (de metales a no metales o bien de no metales a metales) según se analiza: *a*) un grupo periódico hacia abajo y *b*) a lo largo de la tabla periódica (horizontalmente).

2.25 Con la ayuda de un manual de propiedades químicas y físicas (pregunte a su profesor por un manual) encuentre: *a*) dos metales menos densos que el agua, *b*) dos metales más densos que el mercurio, *c*) el elemento sólido metálico más denso que se conoce, *d*) el elemento sólido no metálico, conocido, con mayor densidad.

2.26 Agrupe los siguientes elementos por pares, según sus propiedades químicas semejantes: K, F, P, Na, Cl y N.

Moléculas y iones

Preguntas de repaso

2.27 ¿Cuál es la diferencia entre un átomo y una molécula?

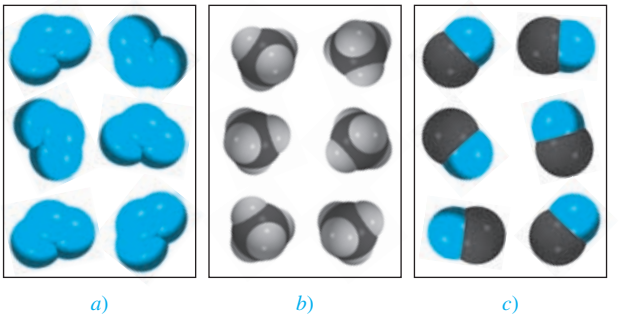
2.28 ¿Qué son alótropos? Dé un ejemplo. ¿Cuál es la diferencia entre alótropos e isótopos?

2.29 Describa los dos tipos de modelos moleculares de empleo común.

2.30 Proporcione un ejemplo para: *a*) un catión monoatómico, *b*) un anión monoatómico, *c*) un catión poliatómico, *d*) un anión poliatómico.

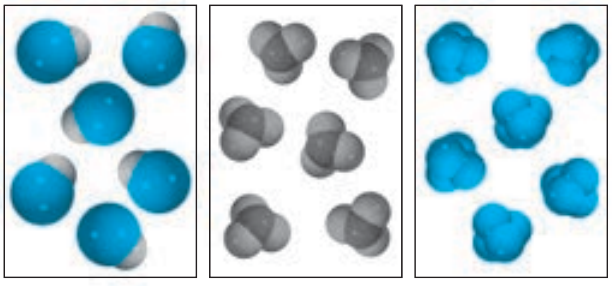
Problemas

2.31 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa moléculas diatómicas, moléculas poliatómicas, moléculas que no son compuestos, moléculas que son compuestos, o una forma elemental de la sustancia?



a) *b)* *c)*

2.32 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa moléculas diatómicas, moléculas poliatómicas, moléculas que no son compuestos, moléculas que son compuestos, o una forma elemental de la sustancia?



a) *b)* *c)*

2.33 Identifique como elementos o compuestos: NH_3, N_2, S_8, NO, CO, CO_2, H_2, SO_2.

2.34 Dé dos ejemplos para cada uno de los siguientes incisos: *a*) una molécula diatómica que contenga átomos del mismo elemento, *b*) una molécula diatómica que contenga átomos de diferentes elementos, *c*) una molécula poliatómica que contenga átomos del mismo elemento, *d*) una molécula poliatómica que contenga átomos de diferentes elementos.

2.35 Indique el número de protones y electrones de cada uno de los siguientes iones comunes: Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, I^-, F^-, S^{2-}, O^{2-} y N^{3-}.

2.36 Indique el número de protones y electrones de cada uno de los siguientes iones comunes: K^+, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Br^-, Mn^{2+}, C^{4-}, Cu^{2+}.

Fórmulas químicas

Preguntas de repaso

2.37 ¿Qué representa una fórmula química? ¿Cuál es la proporción de los átomos en las siguientes fórmulas moleculares? *a*) NO, *b*) NCl_3, *c*) N_2O_4, *d*) P_4O_6.

2.38 Defina fórmula molecular y fórmula empírica. ¿Cuáles son las semejanzas y diferencias entre las fórmulas empírica y molecular de un compuesto?

2.39 Proporcione un ejemplo de un caso en el cual dos moléculas tengan diferente fórmula molecular pero igual fórmula empírica.

2.40 ¿Qué significa P_4? ¿Cuál es la diferencia con 4P?

2.41 ¿Qué es un compuesto iónico? ¿Cómo se mantiene la neutralidad eléctrica en un compuesto iónico?

2.42 Explique por qué las fórmulas químicas de los compuestos iónicos por lo general son iguales que sus fórmulas empíricas.

Problemas

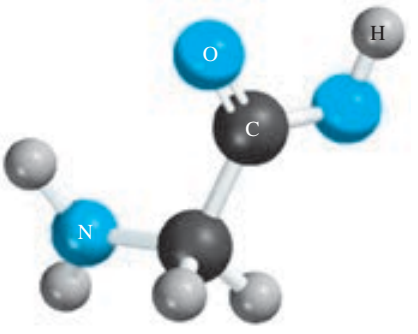
2.43 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) óxido de sodio, *b*) sulfuro de hierro (que contenga el ion Fe^{2+}), *c*) sulfato de cobalto (que contenga los iones Co^{3+} y SO_4^{2-}), y fluoruro de bario. (*Sugerencia*: Vea la figura 2.11.)

2.44 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) bromuro de cobre (que contenga el ion Cu^+), *b*) óxido de manganeso (que contenga el ion Mn^{3+}), *c*) yoduro de mercurio (que contenga el ion Hg_2^{2+}) y *d*) fosfato de magnesio (que contenga el ion PO_4^{3-}). (*Sugerencia*: Vea la figura 2.11.)

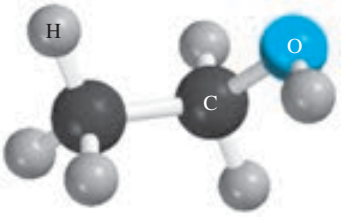
2.45 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos? *a*) C_2N_2, *b*) C_6H_6, *c*) C_9H_{20}, *d*) P_4O_{10}, *e*) B_2H_6.

2.46 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos? *a*) Al_2Br_6, *b*) $Na_2S_2O_4$, *c*) N_2O_5, *d*) $K_2Cr_2O_7$.

2.47 Indique la fórmula molecular de la glicina, un aminoácido presente en las proteínas.



2.48 Indique la fórmula molecular del etanol.



2.49 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos? ¿Cuáles serán moleculares? $SiCl_4$, LiF, $BaCl_2$, B_2H_6, KCl, C_2H_4.

2.50 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos? ¿Cuáles serán moleculares? CH_4, NaBr, BaF_2, CCl_4, ICl, CsCl, NF_3.

Nomenclatura de compuestos inorgánicos

Preguntas de repaso

2.51 ¿Cuál es la diferencia entre compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos?

2.52 ¿Cuáles son las cuatro principales categorías de los compuestos inorgánicos?

2.53 Dé un ejemplo de un compuesto binario y un ejemplo de un compuesto ternario.

2.54 ¿Cuál es el sistema de Stock? ¿Qué ventajas tiene sobre el sistema antiguo para nombrar los cationes?

2.55 Explique por qué la fórmula HCl puede representar dos diferentes sistemas químicos.

2.56 Defina los siguientes términos: ácidos, bases, oxiácidos, oxianiones e hidratos.

Problemas

2.57 Nombre los siguientes compuestos: *a*) Na_2CrO_4, *b*) K_2HPO_4, *c*) HBr (gaseoso), *d*) HBr (acuoso), *e*) Li_2CO_3, *f*) $K_2Cr_2O_7$, *g*) NH_4NO_2, *h*) PF_3, *i*) PF_5, *j*) P_4O_6, *k*) CdI_2, *l*) $SrSO_4$, *m*) $Al(OH)_3$, *n*) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

2.58 Nombre los siguientes compuestos: *a*) KClO, *b*) Ag_2CO_3, *c*) $FeCl_2$, *d*) $KMnO_4$, *e*) $CsClO_3$, *f*) HIO, *g*) FeO, *h*) Fe_2O_3, *i*) $TiCl_4$, *j*) NaH, *k*) Li_3N, *l*) Na_2O, *m*) Na_2O_2, *n*) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

2.59 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: *a*) nitrito de rubidio, *b*) sulfuro de potasio, *c*) hidrógeno sulfuro de sodio, *d*) fosfato de magnesio, *e*) hidrógeno fosfato de calcio, *f*) dihidrógeno fosfato de potasio, *g*) heptafluoruro de yodo, *h*) sulfato de amonio, *i*) perclorato de plata, *j*) tricloruro de boro.

2.60 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: *a*) cianuro de cobre(I), *b*) clorito de estroncio, *c*) ácido perbrómico, *d*) ácido yodhídrico, *e*) fosfato de disodio y amonio, *f*) carbonato de plomo(II), *g*) fluoruro de estaño(II), *h*) decasulfuro de tetrafósforo, *i*) óxido de mercurio(II), *j*) yoduro de mercurio(I), *k*) hexafluoruro de selenio.

Problemas adicionales

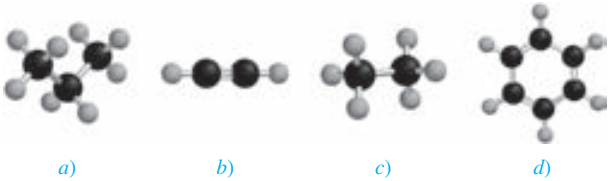
2.61 Se encontró que una muestra de un compuesto de uranio pierde masa en forma gradual. Explique qué le está sucediendo a dicha muestra.

2.62 ¿En cuál de los siguientes pares son más parecidas las dos especies en cuanto a propiedades químicas? Explique. *a*) ${}_1^1H$ y ${}_1^1H^+$, *b*) ${}_7^{14}N$ y ${}_7^{14}N^{3-}$, *c*) ${}_6^{12}C$ y ${}_6^{13}C$.

2.63 Un isótopo de un elemento metálico tiene un número de masa de 65 y tiene 35 neutrones en su núcleo. El catión derivado de dicho isótopo tiene 28 electrones. Escriba el símbolo de este catión.

2.64 Un isótopo de un elemento no metálico tiene un número de masa de 127 y tiene 74 neutrones en su núcleo. El anión derivado de dicho isótopo tiene 54 electrones. Escriba el símbolo de este anión.

2.65 Determine las fórmulas moleculares y empíricas de los compuestos siguientes. (Las esferas negras son carbonos y las grises hidrógeno.)



a) *b*) *c*) *d*)

2.66 ¿Qué resulta erróneo o ambiguo en el enunciado "cuatro moléculas de NaCl"?

2.67 Se conocen los siguientes sulfuros de fósforo: P_4S_3, P_4S_7 y P_4S_{10}. ¿Estos compuestos obedecen la ley de las proporciones múltiples?

2.68 ¿Cuáles de las siguientes especies son elementos, cuáles son moléculas pero no compuestos, cuáles son compuestos pero no moléculas, y cuáles son compuestos y moléculas? *a*) SO_2, *b*) S_8, *c*) Cs, *d*) N_2O_5, *e*) O, *f*) O_2, *g*) O_3, *h*) CH_4, *i*) KBr, *j*) S, *k*) P_4, *l*) LiF.

2.69 En la siguiente tabla se indica el número de electrones, protones y neutrones de los átomos o iones de algunos elementos. Conteste lo siguiente: *a*) ¿Cuáles de las especies son neutras? *b*) ¿Cuáles están cargadas negativamente? *c*) ¿Cuáles tienen carga positiva? *d*) ¿Cuáles son los símbolos convencionales de todas las especies?

Átomo o ion del elemento	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Número de electrones	5	10	18	28	36	5	9
Número de protones	5	7	19	30	35	5	9
Número de neutrones	5	7	20	36	46	6	10

2.70 Identifique los elementos representados por los siguientes símbolos y dé el número de protones y neutrones en cada caso: *a*) ${}_{10}^{20}X$, *b*) ${}_{29}^{63}X$, *c*) ${}_{47}^{107}X$, *d*) ${}_{74}^{182}X$, *e*) ${}_{84}^{203}X$, *f*) ${}_{94}^{234}X$.

2.71 Explique por qué los aniones son siempre más grandes que los átomos de donde se derivan, mientras que los cationes son siempre más pequeños que los átomos de los cuales se derivan. (*Sugerencia:* Considere la atracción electrostática entre protones y electrones.)

2.72 *a*) Describa el experimento de Rutherford y cómo se desprendió de él la estructura del átomo. ¿Cómo pudo estimar el número de protones en un núcleo a partir de la dispersión de las partículas α? *b*) Considere el átomo ^{23}Na. Dado que el radio y la masa del núcleo son 3.04×10^{-15} m y 3.82×10^{-23} g, respectivamente, calcule la densidad del núcleo en g/cm^3. El radio de un átomo ^{23}Na es 186 pm. Calcule la densidad del espacio ocupado por los electrones en el átomo de sodio. ¿Sus resultados apoyan el modelo atómico de Rutherford? [El volumen de una esfera de radio r es $(4/3)\pi r^3$.]

2.73 ¿Qué resulta erróneo con respecto al nombre (entre paréntesis) de cada uno de los siguientes compuestos: *a*) $BaCl_2$ (dicloruro de bario), *b*) Fe_2O_3 [óxido de hierro(II)], *c*) $CsNO_2$ (nitrato de cesio), *d*) $Mg(HCO_3)_2$ [bicarbonato de magnesio(II)]?

2.74 ¿Qué resulta erróneo con respecto a la fórmula química de los siguientes compuestos: *a*) $(NH_3)_2CO_3$ (carbonato de amonio), *b*) CaOH (hidróxido de calcio), *c*) $CdSO_3$ (sulfuro de cadmio), *d*) $ZnCrO_4$ (dicromato de zinc)?

2.75 Complete los espacios en blanco de la siguiente tabla:

Símbolo		${}_{26}^{54}Fe^{2+}$			
Protones	5			79	86
Neutrones	6		16	117	136
Electrones	5		18	79	
Carga neta			−3		0

2.76 *a*) ¿Cuáles elementos forman más fácilmente compuestos iónicos? *b*) ¿Cuáles elementos metálicos es más probable que formen cationes con diferentes cargas?

2.77 Escriba la fórmula del ion más común que se deriva de cada una de las siguientes especies: *a*) Li, *b*) S, *c*) I, *d*) N, *e*) Al, *f*) Cs, *g*) Mg.

2.78 ¿Cuál de los siguientes símbolos proporciona mayor información del átomo: ^{23}Na o $_{11}Na$? Explique.

2.79 Escriba las fórmulas químicas y los nombres de los ácidos que forman los elementos del grupo 7A. Haga lo mismo para los elementos de los grupos 3A, 4A, 5A y 6A.

2.80 De los 117 elementos que se conocen sólo dos son líquidos a temperatura ambiente (25°C). ¿Cuáles son? (*Sugerencia:* Uno de ellos es un metal muy conocido y el otro es un elemento del grupo 7A.)

2.81 Considere los gases nobles (los elementos del grupo 8A): $^{4}_{2}He$, $^{20}_{10}Ne$, $^{40}_{18}Ar$, $^{84}_{36}Kr$ y $^{132}_{54}Xe$, *a*) determine el número de protones y neutrones en el núcleo de cada átomo, y *b*) determine la proporción entre neutrones y protones en el núcleo de cada átomo. Describa si se observa alguna tendencia general en relación con los cambios en esta proporción según aumenta el número atómico.

2.82 Elabore una lista de los elementos que existen como gases a temperatura ambiente. (*Sugerencia:* La mayoría de estos elementos se localizan en los grupos 5A, 6A, 7A y 8A.)

2.83 Los metales del grupo 1B: Cu, Ag y Au, reciben el nombre de metales de acuñar. ¿Cuáles de sus propiedades químicas explican su elección para la acuñación de monedas y para la fabricación de joyas?

2.84 Los elementos del grupo 8A de la tabla periódica reciben el nombre de gases nobles. Sugiera un significado para la palabra "noble" al referirse a estos gases.

2.85 La fórmula del óxido de calcio es CaO. ¿Cuáles son las fórmulas del óxido de magnesio y del óxido de estroncio?

2.86 Un mineral común del bario es la barita, o sulfato de bario ($BaSO_4$). Debido a que los elementos de un mismo grupo presentan propiedades químicas semejantes se esperaría encontrar algo de sulfato de radio ($RaSO_4$) mezclado con la barita, ya que el radio es el último elemento del grupo 2A. Sin embargo, la única fuente de compuestos de radio en la naturaleza se encuentra en los minerales de uranio. ¿Por qué?

2.87 Elabore una lista con cinco elementos para cada uno de los siguientes casos: *a*) sus nombres se derivan de nombres de lugares, *b*) sus nombres se derivan de nombres de personas, *c*) sus nombres se derivan de los colores. (*Sugerencia:* Vea el apéndice 1.)

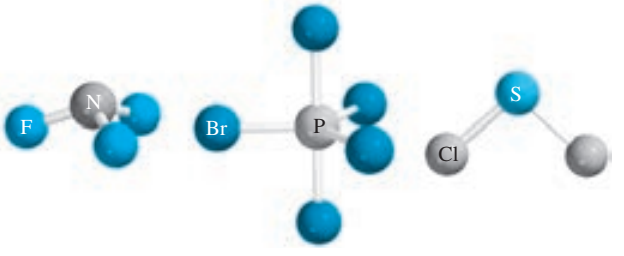
2.88 Diga cuál es el único país que debe su nombre a un elemento. (*Sugerencia*: Es un país de América del Sur.)

2.89 El flúor reacciona con hidrógeno (H) y con deuterio (D) para formar fluoruro de hidrógeno (HF) y fluoruro de deuterio (DF), en donde el deuterio ($^{2}_{1}H$) es un isótopo del hidrógeno. ¿Determinada cantidad de flúor reaccionaría con diferentes masas de los dos isótopos del hidrógeno? ¿Esto representa una violación a la ley de las proporciones definidas? Explique.

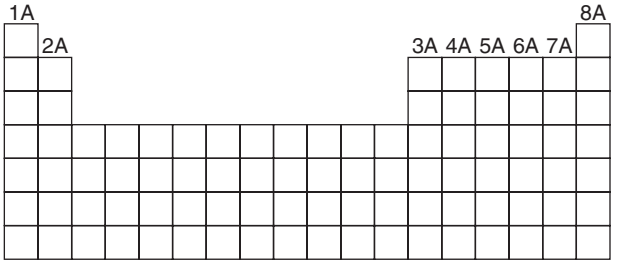
2.90 Prediga la fórmula y el nombre del compuesto binario que se forma entre los siguientes elementos: *a*) Na e H, *b*) B y O, *c*) Na y S, *d*) Al y F, *e*) F y O, *f*) Sr y Cl.

2.91 Identifique cada uno de los siguientes elementos: *a*) un halógeno cuyo anión contiene 36 electrones, *b*) un gas noble radiactivo que contiene 86 protones, *c*) un elemento del grupo 6A cuyo anión contiene 36 electrones, *d*) un catión de un metal alcalino que contiene 36 electrones, *e*) un catión del grupo 4A que contiene 80 electrones.

2.92 Escriba las fórmulas moleculares y los nombres de los siguientes compuestos:



2.93 Muestre la ubicación de: *a*) los metales alcalinos, *b*) metales alcalinotérreos, *c*) halógenos, y *d*) gases nobles en el siguiente esquema de tabla periódica. También dibuje las líneas divisorias entre metales y metaloides, y entre metaloides y no metales.



2.94 Llene los espacios en blanco de la siguiente tabla.

Catión	Anión	Fórmula	Nombre
			Bicarbonato de magnesio
		$SrCl_2$	
Fe^{3+}	NO_2^-		
			Clorato de manganeso(II)
		$SnBr_4$	
Co^{2+}	PO_4^{3-}		
Hg_2^{2+}	I^-		
		Cu_2CO_3	
			Nitruro de litio
Al^{3+}	S^{2-}		

2.95 Algunos compuestos se conocen más por sus nombres comunes que por sus nombres químicos sistemáticos. Dé las fórmulas químicas de las siguientes sustancias: *a*) hielo seco, *b*) sal de mesa, *c*) gas hilarante, *d*) mármol (greda, piedra caliza), *e*) cal viva, *f*) cal apagada, *g*) polvo para hornear, *h*) sosa para lavar, *i*) yeso, *j*) leche de magnesia.

Problemas especiales

2.96 En la página 17 se señaló que la masa y la energía son aspectos alternos de una sola entidad denominada *masa-energía*. La relación entre estas dos cantidades físicas está representada por la famosa ecuación de Einstein, $E = mc^2$, donde E es energía, m es masa y c es la rapidez de la luz. En un experimento de combustión, se encontró que 12.096 g de moléculas de hidrógeno combinadas con 96.000 g de moléculas de oxígeno forman agua y liberan 1.715×10^3 kJ de calor. Calcule el cambio de masa correspondiente en este proceso e indique si la ley de la conservación de la masa se aplica para procesos químicos ordinarios. (*Sugerencia:* La ecuación de Einstein se puede utilizar para calcular el cambio en la masa como resultado del cambio en la energía. $1\ J = 1\ kg\ m^2/s^2$ y $c = 3.00 \times 10^8$ m/s.)

2.97 Dibuje todas las fórmulas estructurales posibles para los siguientes hidrocarburos: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} y C_5H_{12}.

2.98 *a*) Suponiendo que los núcleos son esféricos, muestre que su radio r es proporcional a la raíz cúbica del número de masa (A). *b*) En general, el radio de un núcleo está dado por $r = r_0A^{1/3}$, donde r_0 es una constante de proporcionalidad dada por 1.2×10^{-15}. Calcule el volumen del núcleo ^7_3Li. *c*) Si el radio de un átomo de Li es 152 pm, calcule la fracción del volumen atómico que ocupa el núcleo. ¿Su resultado apoya el modelo atómico de Rutherford?

2.99 Dibuje dos fórmulas estructurales diferentes con base en la fórmula molecular C_2H_6O. ¿Se puede obtener más de un compuesto con la misma fórmula molecular basada en la teoría atómica de Dalton?

2.100 El etano y el acetileno son dos hidrocarburos gaseosos. Los análisis químicos señalan que en una muestra de etano, 2.65 g de carbono se combinan con 0.665 g de hidrógeno, y en una muestra de acetileno, 4.56 g de carbono se combinan con 0.383 g de hidrógeno. *a*) ¿Estos resultados están de acuerdo con la ley de las proporciones múltiples? *b*) Escriba fórmulas moleculares lógicas para dichos compuestos.

2.101 Un cubo de platino (Pt) tiene un borde con una longitud de 1.0 cm. *a*) Calcule el número de átomos de Pt en el cubo. *b*) Los átomos tienen forma esférica. Por tanto, los átomos de Pt en el cubo no podrán llenar todo el espacio disponible. Si sólo 74% del espacio al interior del cubo está ocupado por átomos de Pt, calcule el radio en picométros de un átomo de Pt. La densidad del Pt es 21.45 g/cm^3 y la masa de un solo átomo de Pt es 3.240×10^{-22} g. [El volumen de una esfera de radio r es $(4/3)\pi r^3$.]

2.102 Un ion monoatómico tiene una carga de + 2. El núcleo del átomo del que se deriva tiene un número de masa de 55. Si el número de neutrones en el núcleo es 1.2 veces el número de protones, ¿cuál será el nombre y símbolo del elemento?

2.103 En el siguiente crucigrama 2 × 2, cada letra debe ser correcta en cuatro formas: en el recuadro mismo, horizontal, vertical y diagonal. Cuando se solucione el problema, los cuatro espacios inferiores contendrán los símbolos superpuestos de 10 elementos. Utilice letras mayúsculas en cada recuadro. Sólo hay una solución correcta.*

1	2
3	4

Horizontal

1-2: Símbolo de dos letras de un metal utilizado en tiempos antiguos

3-4: Símbolo de dos letras de un metal que entra en combustión con el aire y se encuentra en el grupo 5A

Vertical

1-3: Símbolo de dos letras para un metaloide

2-4: Símbolo de dos letras para un metal del que se componen las monedas estadounidenses

Recuadros individuales

1: Un no metal colorido

2: Un no metal gaseoso incoloro

3: Un elemento que colorea de verde los fuegos artificiales

4: Un elemento que tiene usos medicinales

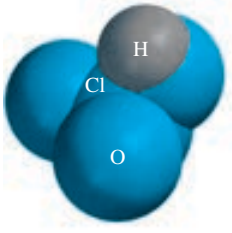
* Reproducido con la autorización de S. J. Cyvin de University of Trondheim (Noruega). Este crucigrama apareció en *Chemical & Engineering News*, el 14 de diciembre de 1987 (p. 86) y en *Chem Matters*, octubre de 1988.

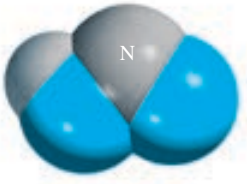
Diagonal

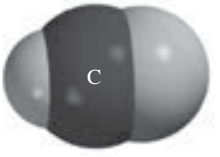
1-4: Símbolo de dos letras de un elemento que se utiliza en la electrónica

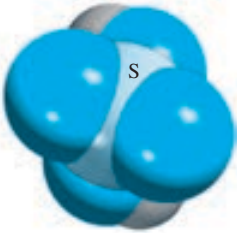
2-3: Símbolo de dos letras para un metal utilizado con el Zr en la fabricación de alambres para imanes de superconducción

2.104 Dé el nombre de los siguientes ácidos:









Respuestas a los ejercicios de práctica

2.1 29 protones, 34 neutrones y 29 electrones. **2.2** $CHCl_3$. **2.3** $C_4H_5N_2O$. **2.4** *a*) $Cr_2(SO_4)_3$, *b*) TiO_2. **2.5** *a*) Óxido de plomo(II), *b*) sulfito de litio. **2.6** *a*) Rb_2SO_4, *b*) BaH_2. **2.7** *a*) Trifluoruro de nitrógeno, *b*) heptóxido de dicloro. **2.8** *a*) SF_4, *b*) N_2O_5. **2.9** *a*) Ácido hipobromoso, *b*) ion hidrógeno sulfato.

Relaciones de masa en las reacciones químicas

Azufre en combustión con el oxígeno para formar dióxido de azufre. Los modelos muestran moléculas de azufre elemental (S_8), de oxígeno y de dióxido de azufre. Cada año, alrededor de 50 millones de toneladas de SO_2 se liberan a la atmósfera.

3

3.1 Masa atómica

En este capítulo utilizaremos lo aprendido acerca de la estructura y las fórmulas químicas para estudiar las relaciones de masa de los átomos y las moléculas. Estas relaciones ayudarán a su vez a explicar la composición de los compuestos y la manera como se efectúan los cambios de composición.

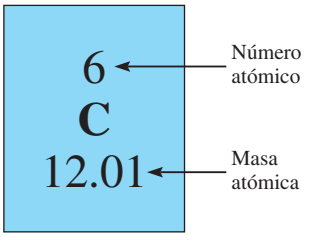
En la sección 3.4 se describe un método para determinar la masa atómica.

La masa de un átomo depende del número que contiene de electrones, protones y neutrones. El conocimiento de la masa de un átomo es importante para el trabajo en el laboratorio. Sin embargo, los átomos son partículas extremadamente pequeñas, ¡incluso la partícula más pequeña de polvo que puede apreciarse a simple vista contiene 1×10^{16} átomos! Obviamente no es posible pesar un solo átomo, pero existen métodos experimentales para determinar su masa en relación con la de otro. El primer paso consiste en asignar un valor a la masa de un átomo de un elemento determinado para utilizarlo como referencia.

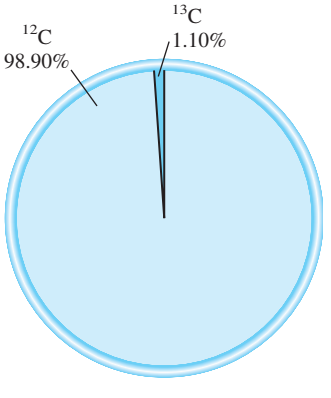
La unidad de masa atómica también recibe el nombre de un dalton.

Por acuerdo internacional, la ***masa atómica*** (algunas veces conocida como peso atómico) es *la masa de un átomo, en unidades de masa atómica* (*uma*). Una ***unidad de masa atómica*** se define como *una masa exactamente igual a un doceavo de la masa de un átomo de carbono-12*. El carbono-12 es el isótopo del carbono que tiene seis protones y seis neutrones. Al fijar la masa del carbono-12 como 12 uma, se tiene al átomo que se utiliza como referencia para medir la masa atómica de los demás elementos. Por ejemplo, ciertos experimentos han demostrado que, en promedio, un átomo de hidrógeno tiene sólo 8.400% de la masa del átomo de carbono-12. De modo que si la masa de un átomo de carbono-12 es exactamente de 12 uma, la masa atómica del hidrógeno debe ser de 0.084×12.00 uma, es decir, 1.008 uma. Con cálculos semejantes se demuestra que la masa atómica del oxígeno es de 16.00 uma y que la del hierro es de 55.85 uma. Aunque no se conoce la masa promedio de un átomo de hierro, se sabe que es alrededor de 56 veces mayor que la masa de un átomo de hidrógeno.

Masa atómica promedio



Cuando usted busca la masa atómica del carbono en una tabla periódica, encontrará que su valor no es de 12.00 uma, sino de 12.01 uma. La razón de esta diferencia es que la mayor parte de los elementos de origen natural (incluido el carbono) tienen más de un isótopo. Esto significa que al medir la masa atómica de un elemento, por lo general se debe establecer la masa promedio de la mezcla natural de los isótopos. Por ejemplo, la abundancia natural del carbono-12 y del carbono-13 es de 98.90% y 1.10%, respectivamente. Se ha determinado que la masa atómica del carbono-13 es de 13.00335 uma. Así, la masa atómica promedio del carbono se calcula como sigue:



Abundancias naturales de los isótopos C-12 y C-13.

$$\begin{aligned}\text{masa atómica promedio del carbono natural} &= (0.9890)(12.00000 \text{ uma}) + (0.0110)(13.00335 \text{ uma}) \\ &= 12.01 \text{ uma}\end{aligned}$$

Observe que en cálculos que incluyen porcentajes es necesario convertir los porcentajes a fracciones. Por ejemplo, 98.90% se transforma en 98.90/100 o 0.9890. Debido a que en el carbono natural hay muchos más átomos de carbono-12 que de carbono-13, la masa atómica promedio se acerca más a 12 uma que a 13 uma.

Es importante entender que cuando se dice que la masa atómica del carbono es de 12.01 uma, se hace referencia a un valor *promedio*. Si los átomos de carbono se pudieran examinar en forma individual, se encontrarían átomos con masa atómica de 12.00000 o bien de 13.00335 uma, pero ninguno de 12.01 uma. El siguiente ejemplo muestra la forma en que se calcula la masa atómica promedio de un elemento.

EJEMPLO 3.1

El cobre, un metal conocido desde épocas remotas, se utiliza en cables eléctricos y en monedas, entre otras cosas. Las masas atómicas de sus dos isótopos estables, $^{63}_{29}Cu$ (69.09%) y $^{65}_{29}Cu$ (30.91%) son 62.93 uma y 64.9278 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del cobre. Los porcentajes entre paréntesis indican sus abundancias relativas.

Estrategia Cada isótopo contribuye a la masa atómica del cobre de acuerdo con su abundancia natural. Si se multiplica la masa de un isótopo por su abundancia fraccional (no porcentual), se obtiene la contribución a la masa atómica promedio de ese isótopo en particular.

Solución El primer paso consiste en convertir los porcentajes en fracciones. Así, 69.09% se convierte en 69.09/100 o 0.6909 y 30.91% en 30.91/100 o 0.3091. Una vez que se ha encontrado la contribución de cada isótopo a la masa atómica promedio, se suman todas las contribuciones y se obtiene la masa atómica promedio:

$$(0.6909)(62.93 \text{ uma}) + (0.3091)(64.9278 \text{ uma}) = 63.55 \text{ uma}$$

Verificación La masa atómica promedio debe ubicarse entre dos masas isotópicas; por tanto, la respuesta es lógica. Obsérvese que debido a que hay más isótopos de $^{63}_{29}Cu$ que de $^{65}_{29}Cu$, la masa atómica promedio está más cercana a 62.93 uma que a 64.9278 uma.

Ejercicio de práctica Las masas atómicas de los dos isótopos estables de boro, $^{10}_{5}B$ (19.78%) y $^{11}_{5}B$ (80.22%), son 10.0129 uma y 11.0093 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del boro.

Cobre.

Problemas similares: 3.5, 3.6.

Las masas atómicas de muchos elementos se han determinado con exactitud con cinco o seis cifras significativas. Sin embargo, para los propósitos de este libro, utilizaremos masas atómicas con cuatro cifras significativas. Con fines de simplicidad, omitiremos la palabra "promedio" cuando abordemos el tema de las masas atómicas de los elementos.

Revisión de conceptos

Explique el hecho de que las masas atómicas de algunos de los elementos como el flúor, listado en la tabla periódica, no tengan un valor promedio como la del carbono. [*Sugerencia:* La masa atómica de un elemento se basa en la masa promedio de sus isótopos estables (no radiactivos).]

3.2 Número de Avogadro y masa molar de un elemento

Las unidades de masa atómica constituyen una escala relativa de las masas de los elementos. Pero debido a que los átomos tienen masas tan pequeñas, no es posible diseñar una balanza para pesarlos mediante unidades calibradas de masa atómica. En cualquier situación real, se manejan muestras macroscópicas que contienen una enorme cantidad de átomos. Por consiguiente, conviene tener una unidad especial para referirse a una gran cantidad de átomos. Esta idea no es nueva; por ejemplo, el par (2 objetos), la docena (12 objetos) y la gruesa (144 objetos) son unidades de uso común. Los químicos miden a los átomos y a las moléculas en moles.

En el SI, el ***mol*** *es la cantidad de una sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos hay exactamente en 12 g (o 0.012 kg) del isótopo de carbono-12.* El número real de átomos en 12 g de carbono-12 se determina

El adjetivo que se forma a partir del sustantivo mol es "molar".

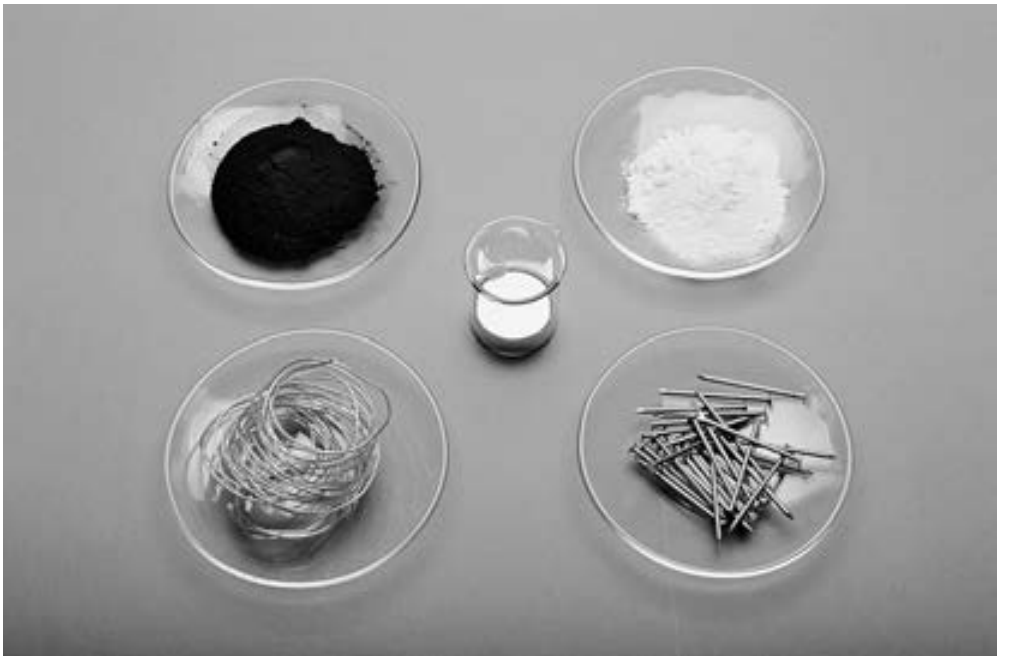


Figura 3.1 Un mol de varios elementos comunes. Carbono (polvo negro de carbón), azufre (polvo blanco), hierro (clavos), alambres de cobre y mercurio (metal líquido brillante).

experimentalmente. Este número se denomina ***número de Avogadro*** (N_A), en honor del científico italiano Amedeo Avogadro.[1] El valor comúnmente aceptado es

$$N_A = 6.0221415 \times 10^{23}$$

Por lo general, este número se redondea a 6.022×10^{23}. Así, igual que una docena de naranjas contiene 12 naranjas, 1 mol de átomos de hidrógeno contiene 6.022×10^{23} átomos de H. En la figura 3.1 se muestra 1 mol de varios elementos comunes.

La extensión del número de Avogadro es difícil de imaginar. Por ejemplo, si se distribuyeran 6.022×10^{23} naranjas sobre la superficie de la Tierra, ¡se produciría una capa de 9 millas hacia el espacio! Debido a que los átomos (y moléculas) son tan diminutos, es necesario un número inmenso para estudiarlos en cantidades manejables.

En los cálculos, las unidades de masa molar son g/mol o kg/mol.

Hemos visto que 1 mol de átomos de carbono-12 tiene una masa exactamente de 12 g y contiene 6.022×10^{23} átomos. Esta cantidad de carbono-12 es su ***masa molar*** ($\mathcal{M}$) y se define como *la masa (en gramos o kilogramos) de 1 mol de unidades* (como átomos o moléculas) de una sustancia. Observe que la masa molar del carbono-12 (en gramos) es numéricamente igual a su masa atómica expresada en uma. De igual forma, la masa atómica del sodio (Na) es de 22.99 uma y su masa molar es de 22.99 g; la masa atómica del fósforo es de 30.97 uma y su masa molar es de 30.97 g, y así sucesivamente. Si conocemos la masa atómica de un elemento, también conocemos su masa molar.

Las masas molares de los elementos se muestran en la cubierta interior del frente del libro.

Una vez que sabemos la masa molar y el número de Avogadro, es posible calcular la masa, en gramos, de un solo átomo de carbono-12. Por ejemplo, sabemos que la masa molar del carbono-12 es de 12.00 g y que hay 6.022×10^{23} átomos de carbono-12 en 1 mol de sustancia; por tanto, la masa de un átomo de carbono-12 está dada por

$$\frac{12.00 \text{ g de átomos de carbono-12}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de carbono-12}} = 1.993 \times 10^{-23} \text{ g}$$

[1] Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregua e di Cerreto (1776-1856). Físico y matemático italiano. Practicó la abogacía durante muchos años antes de que se interesara en la ciencia. En vida, su trabajo más famoso, que ahora se conoce como la ley de Avogadro no fue reconocido, aunque durante la última etapa del siglo XIX se convirtió en la base para determinar las masas atómicas.

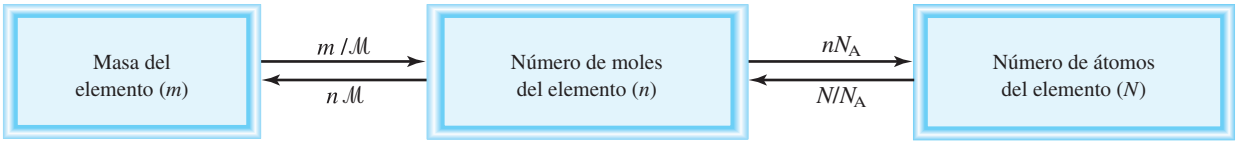


Figura 3.2 Relaciones entre la masa (m en gramos) de un elemento y el número de moles del elemento (n) y entre el número de moles de un elemento y el número de átomos (N) de un elemento. $\mathcal{M}$ es la masa molar (g/mol) del elemento y N_A es el número de Avogadro.

Podemos utilizar el resultado anterior para determinar la relación entre las unidades de masa atómica y los gramos. Debido a que la masa de todo átomo de carbono-12 es exactamente 12 uma, el número de unidades de masa atómica equivalente a 1 gramo es

$$\frac{\text{uma}}{\text{gramo}} = \frac{12 \text{ uma}}{1 \text{ átomo de carbono-12}} \times \frac{1 \text{ átomo de carbono-12}}{1.993 \times 10^{-23} \text{ g}}$$

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ uma/g}$$

Por tanto,

$$1 \text{ g} = 6.022 \times 10^{23} \text{ uma}$$

y

$$1 \text{ uma} = 1.661 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Este ejemplo demuestra que el número de Avogadro se puede utilizar para convertir unidades de masa atómica a masa en gramos y viceversa.

Los conceptos de número de Avogadro y masa molar permiten efectuar conversiones entre masa y moles de átomos y entre moles y número de átomos (figura 3.2). En estos cálculos se emplearán los siguientes factores de conversión:

$$\frac{1 \text{ mol de X}}{\text{masa molar de X}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mol de X}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos X}}$$

donde X representa el símbolo del elemento. Mediante los factores de conversión adecuados podremos convertir una cantidad en otra, como lo señalan los ejemplos 3.2 a 3.4.

Después de alguna práctica, usted puede usar las ecuaciones en la figura 3.2 en los cálculos: $n = m/\mathcal{M}$ y $N = nN_A$.

EJEMPLO 3.2

El helio (He) es un gas valioso utilizado en la industria, en investigaciones en las que se requiere baja temperatura, en los tanques para buceo profundo y para inflar globos. ¿Cuántos moles de átomos de He hay en 6.46 g de He?

Estrategia Tenemos la información de los gramos de helio y requerimos saber cuántos moles de helio hay. ¿Qué factor de conversión necesitamos para convertir los gramos en moles? Determine el factor de conversión apropiado de manera que cancele los gramos y pueda obtener los moles para su respuesta.

Solución El factor de conversión necesario para convertir gramos en moles es la masa molar. En la tabla periódica (vea la cubierta interna del libro) observamos que la masa molar del He es 4.003 g. Esto se puede expresar como

$$1 \text{ mol He} = 4.003 \text{ g He}$$

A partir de esta ecuación podemos derivar dos factores de conversión

$$\frac{1 \text{ mol He}}{4.003 \text{ g He}} \quad \text{y} \quad \frac{4.003 \text{ g He}}{1 \text{ mol He}}$$

(*continúa*)

Globo de helio para investigación científica.

El factor de conversión a la izquierda es el correcto. Los gramos se cancelan y se obtiene mol como la respuesta, que es,

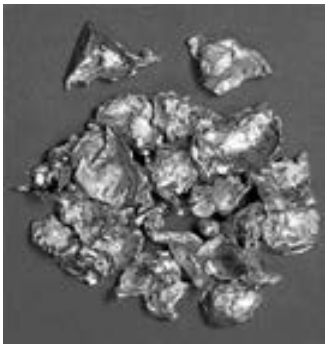
$$6.46 \text{ g He} \times \frac{1 \text{ mol He}}{4.003 \text{ g He}} = 1.61 \text{ mol He}$$

Por tanto, hay 1.61 moles de átomos de He en 6.46 g de He.

Verificación Debido a que la masa proporcionada (6.46 g) es mayor que la masa molar del He, se espera tener más de 1 mol de He.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos moles de magnesio (Mg) hay en 87.3 g de Mg?

Problema similar: 3.15.



Zinc.

EJEMPLO 3.3

El zinc (Zn) es un metal plateado que se utiliza para fabricar latón (con cobre) y para recubrir hierro con la finalidad de prevenir la corrosión. ¿Cuántos gramos de Zn hay en 0.356 moles de Zn?

Estrategia Estamos buscando los gramos de zinc. ¿Qué factor de conversión necesitaremos para convertir moles en gramos? Determine el factor de conversión adecuado a fin de que los moles se cancelen y se obtengan los gramos como respuesta.

Solución El factor de conversión necesario para convertir moles en gramos es la masa molar. En la tabla periódica (vea la cubierta interna del libro) se indica que la masa molar del Zn es 65.39 g. Esto se puede expresar como

$$1 \text{ mol de Zn} = 65.39 \text{ g de Zn}$$

A partir de esta ecuación podemos derivar dos factores de conversión

$$\frac{1 \text{ mol de Zn}}{65.39 \text{ g de Zn}} \quad \text{y} \quad \frac{65.39 \text{ g de Zn}}{1 \text{ mol de Zn}}$$

El factor de conversión a la derecha es el correcto. Los moles se cancelan y se dejará la unidad de gramos como respuesta. El número de gramos de Zn es

$$0.356 \text{ moles de Zn} \times \frac{65.39 \text{ g de Zn}}{1 \text{ mol de Zn}} = 23.3 \text{ g de Zn}$$

Por tanto, hay 23.3 g de Zn en 0.356 moles de zinc.

Verificación ¿Una masa de 23.3 g para 0.356 moles de Zn parece una respuesta lógica? ¿Cuál es la masa de un mol de Zn?

Problema similar: 3.16.

Ejercicio de práctica Calcule el número de gramos de plomo (Pb) en 12.4 moles de plomo.

EJEMPLO 3.4

El azufre (S) es un elemento no metálico que está presente en el carbón. Cuando el carbón se quema, el azufre se convierte en dióxido de azufre y finalmente en ácido sulfúrico que da origen al fenómeno de la lluvia ácida. ¿Cuántos átomos hay en 16.3 g de S?

Estrategia El problema pide la cantidad de átomos de azufre. No podemos convertir directamente los gramos en átomos de azufre. ¿Qué unidad será necesario convertir en gramos de azufre para poderla convertir en átomos? ¿Qué representa el número de Avogadro?

(*continúa*)

Solución Necesitamos dos conversiones: primero de gramos a moles y después de moles a número de partículas (átomos). El primer paso es similar al ejemplo 3.2. Debido a que

$$1 \text{ mol de S} = 32.07 \text{ g de S}$$

el factor de conversión es

$$\frac{1 \text{ mol de S}}{32.07 \text{ g de S}}$$

El número de Avogadro es la clave para el segundo paso. Tenemos

$$1 \text{ mol} = 6.022 \times 10^{23} \text{ partículas (átomos)}$$

y los factores de conversión son

$$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de S}}{1 \text{ mol de S}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mol de S}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de S}}$$

El factor de conversión a la izquierda es el adecuado debido a que tiene el número de átomos de S en el numerador. Este problema se puede resolver al calcular el número de moles que contienen 16.3 g de S, y después calcular el número de átomos de S a partir del número de moles de S:

$$\text{gramos de S} \longrightarrow \text{moles de S} \longrightarrow \text{número de átomos de S}$$

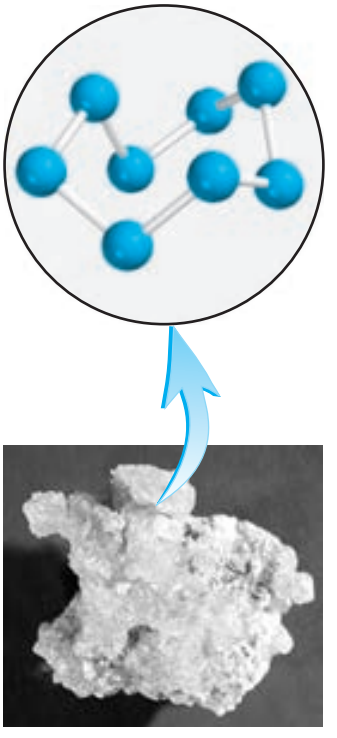
Podemos combinar estas conversiones en un paso, como sigue:

$$16.3 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol de S}}{32.07 \text{ g de S}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de S}}{1 \text{ mol de S}} = 3.06 \times 10^{23} \text{ átomos de S}$$

Por tanto, hay 3.06×10^{23} átomos de S en 16.3 g de S.

Verificación ¿Es lógico que 16.3 g de S contengan menos átomos que el número de Avogadro de átomos? ¿Qué masa de S contendría el número de Avogadro de átomos?

Ejercicio de práctica Calcule el número de átomos en 0.551 g de potasio (K).



El azufre elemental (S_8) está formado por ocho átomos de S unidos en un anillo.

Problemas similares: 3.20, 3.21.

Revisión de conceptos

Mediante la tabla periódica de la cubierta frontal interior y la figura 3.2, determine cuál opción de las siguientes contiene el mayor número de átomos: *a*) 7.68 g de He, *b*) 112 g de Fe y *c*) 389 g de Hg.

3.3 Masa molecular

Podemos calcular la masa de las moléculas si conocemos las masas atómicas de los átomos que las forman. La ***masa molecular*** (algunas veces denominada *peso molecular*) es *la suma de las masas atómicas (en uma) en una molécula*. Por ejemplo, la masa molecular del H_2O es

$$2(\text{masa atómica del H}) + \text{masa atómica del O}$$

o bien

$$2(1.008 \text{ uma}) + 16.00 \text{ uma} = 18.02 \text{ uma}$$

En general, necesitamos multiplicar la masa atómica de cada elemento por el número de átomos de ese elemento presente en la molécula y sumar todos los resultados. El ejemplo 3.5 muestra este método.

SO_2

EJEMPLO 3.5

Calcule la masa molecular de cada uno de los siguientes compuestos: *a*) dióxido de azufre (SO_2) y *b*) cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$).

Estrategia ¿Cómo se combinan las masas atómicas de diferentes elementos para producir la masa molecular de un compuesto?

Solución Para calcular la masa molecular es necesario sumar todas las masas atómicas en la molécula. Se multiplica la masa atómica de cada elemento por el número de átomos presentes en la molécula. Su masa atómica se puede encontrar en la tabla periódica (en el interior de la cubierta de este libro).

a) En el dióxido de azufre hay dos átomos de O y un átomo de S, por lo que

$$\begin{aligned}\text{masa molecular de } SO_2 &= 32.07 \text{ uma} + 2(16.00 \text{ uma}) \\ &= 64.07 \text{ uma}\end{aligned}$$

b) En la cafeína hay ocho átomos de C, diez átomos de H, cuatro átomos de N y dos átomos de O, por lo que la masa molecular de $C_8H_{10}N_4O_2$ se obtiene mediante

$$8(12.01 \text{ uma}) + 10(1.008 \text{ uma}) + 4(14.01 \text{ uma}) + 2(16.00 \text{ uma}) = 194.20 \text{ uma}$$

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la masa molecular del metanol (CH_4O)?

A partir de la masa molecular podemos determinar la masa molar de una molécula o un compuesto. La masa molar de un compuesto (en gramos) es numéricamente igual a su masa molecular (en uma). Por ejemplo, la masa molecular del agua es 18.02 uma, por lo que su masa molar es 18.02 g. Observe que 1 mol de agua pesa 18.02 g y contiene 6.022×10^{23} *moléculas* de H_2O, así como 1 mol de carbono contiene 6.022×10^{23} *átomos* de carbono.

Como demuestran los ejemplos 3.6 y 3.7, el conocimiento de la masa molar facilita el cálculo del número de moles y de las cantidades de átomos individuales en determinada cantidad de un compuesto.

CH_4

Metano gaseoso quemándose en una estufa doméstica.

EJEMPLO 3.6

El metano (CH_4) es el principal componente del gas natural. ¿Cuántas moles de CH_4 hay en 6.07 g de CH_4?

Estrategia Tenemos la información de los gramos de CH_4 y se pide que se encuentre el número de moles de CH_4. ¿Qué factor de conversión será necesario para convertir gramos en moles? Establezca el factor de conversión apropiado de manera que los gramos se cancelen y se obtenga el número de moles para su respuesta.

Solución El factor de conversión requerido para convertir entre gramos y moles es la masa molar. Primero calculamos la masa molar de CH_4, luego procedemos como en el ejemplo 3.5:

$$\begin{aligned}\text{masa molar de } CH_4 &= 12.01 \text{ g} + 4(1.008 \text{ g}) \\ &= 16.04 \text{ g}\end{aligned}$$

Debido a que

$$1 \text{ mol } CH_4 = 16.04 \text{ g } CH_4$$

el factor de conversión que necesitamos debe tener gramos en el denominador de manera que los gramos se cancelen y el mol se deje en el numerador:

(*continúa*)

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.04 \text{ g } CH_4}$$

Ahora escribimos

$$6.07 \text{ g } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.04 \text{ g } CH_4} = 0.378 \text{ mol } CH_4$$

Por tanto, hay 0.378 moles de CH_4 en 6.07 g de CH_4.

Verificación ¿Los 6.07 g de CH_4 serán menos que 1 mol de CH_4? ¿Cuál es la masa de 1 mol de CH_4?

Ejercicio de práctica Calcule el número de moles de cloroformo ($CHCl_3$) en 198 g de cloroformo.

Problema similar: 3.26.

EJEMPLO 3.7

¿Cuántos átomos de hidrógeno están presentes en 25.6 g de urea [$(NH_2)_2CO$] que se utiliza como fertilizante, como alimento para animales y en la elaboración de polímeros? La masa molar de la urea es 60.06 g.

Estrategia Se pide que encontremos el número de átomos de hidrógeno en 25.6 g de urea. No es posible convertir directamente los gramos de urea en átomos de hidrógeno. ¿Cómo se debe usar la masa molar y el número de Avogadro en este cálculo? ¿Cuántas moles de H hay en 1 mol de urea?

Solución Para calcular el número de átomos de H, primero debemos convertir los gramos de urea a moles de urea mediante la masa molar de la urea. Esta parte es similar al ejemplo 3.2. La fórmula molecular de la urea muestra que hay cuatro moles de átomos de H en 1 mol de molécula de urea, así que la razón molar es 4:1. Por último, si conocemos el número de moles de átomos de H, podemos calcular su número mediante el número de Avogadro. Necesitamos dos factores de conversión: la masa molar y el número de Avogadro. Podemos combinar las siguientes conversiones

gramos de urea $\longrightarrow$ moles de urea $\longrightarrow$ moles de H $\longrightarrow$ átomos de H

en una ecuación:

$$25.6 \text{ g } (NH_2)_2CO \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{60.06 \text{ g } (NH_2)_2CO} \times \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de H}}{1 \text{ mol H}}$$

$$= 1.03 \times 10^{24} \text{ átomos de H}$$

Verificación ¿La respuesta parece lógica? ¿Cuántos átomos de H habría en 60.06 g de urea?

Ejercicio de práctica ¿Cuántos átomos de H hay en 72.5 g de isopropanol (alcohol para fricción), C_3H_8O?

Urea.

Por último, es importante mencionar que para los compuestos iónicos como el NaCl y MgO que no contienen unidades moleculares discretas, utilizamos el término *masa fórmula*. La unidad fórmula del NaCl consiste en un ion Na^+ y un ion Cl^-. Así, la masa fórmula del NaCl es la masa de una unidad fórmula:

$$\text{masa fórmula de NaCl} = 22.99 \text{ uma} + 35.45 \text{ uma}$$
$$= 58.44 \text{ uma}$$

y su masa molar es de 58.44 g.

Observe que la masa combinada de un ion Na^+ y un ion Cl^- es igual a la masa combinada de un átomo de Na y un átomo de Cl.

3.4 Espectrómetro de masas

El método más directo y exacto para determinar masas atómicas y moleculares es la espectrometría de masas. En un tipo de *espectrómetro de masas*, que se representa en la figura 3.3, una muestra en estado gaseoso se bombardea con un haz de electrones de alta energía. Las colisiones entre los electrones y los átomos (o moléculas) en estado gaseoso producen iones positivos al liberarse un electrón de cada átomo o molécula. Estos iones positivos (de masa m y carga e) se aceleran al pasar entre dos placas con cargas opuestas. Los iones acelerados son desviados, por un imán, en una trayectoria circular. El radio de la trayectoria depende de la relación que exista entre la carga y la masa (es decir, e/m). Los iones con menor relación e/m describen una curva con mayor radio que los iones que tienen una relación e/m mayor, de manera que se pueden separar los iones con cargas iguales pero distintas masas. La masa de cada ion (y por tanto del átomo o molécula original) se determina por la magnitud de su desviación. Por último, los iones llegan al detector, que registra una corriente para cada tipo de ion. La cantidad de corriente que se genera es directamente proporcional al número de iones, de modo que se puede determinar la abundancia relativa de los isótopos.

El primer espectrómetro de masas, desarrollado en la década de 1920 por el físico inglés F. W. Aston,[2] resulta muy rudimentario hoy día. Aun así demostró, sin lugar a dudas, la existencia de los isótopos neón-20 (masa atómica 19.9924 uma y abundancia natural 90.92%) y neón-22 (masa atómica 21.9914 uma y abundancia natural 8.82%). Con el desarrollo de espectrómetros de masas más sofisticados y más sensibles, los científicos lograron descubrir que el neón tiene un tercer isótopo estable con una masa atómica de 20.9940 uma y una abundancia natural de 0.257% (figura 3.4). Este ejemplo demuestra la gran importancia de la exactitud experimental en una ciencia cuantitativa como la química. Los primeros experimentos no detectaron el isótopo neón-21 debido a que su abundancia natural es de sólo 0.257%. En otras palabras, en 10 000 átomos de Ne, sólo 26 son de neón-21. La masa de las moléculas se puede determinar de manera similar mediante el espectrómetro de masas.

Tenga en cuenta que es posible determinar la masa molar de un compuesto sin conocer su fórmula química.

3.5 Composición porcentual de los compuestos

Como hemos visto, la fórmula de un compuesto indica el número de átomos de cada elemento presentes en cada unidad del compuesto. Sin embargo, suponga que necesitamos verificar la pureza de un compuesto para usarlo en un experimento de laboratorio. A partir de la fórmula es posible calcular el porcentaje con que contribuye cada elemento a la masa total del compuesto. De esta manera, al compararlo con el resultado de la composición porcentual obtenida experimentalmente con la muestra, se determina la pureza de la misma.

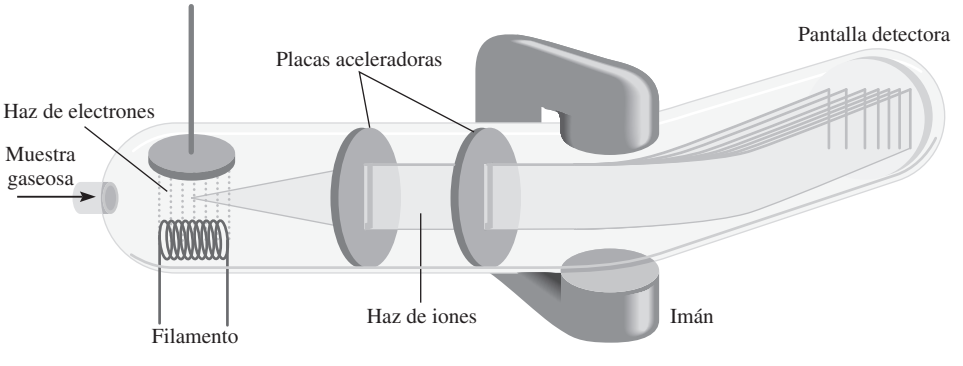


Figura 3.3 Diagrama esquemático de un tipo de espectrómetro de masas.

[2] Francis William Aston (1877-1945). Químico y físico inglés. Recibió el premio Nobel de Química en 1922 por el desarrollo del espectrómetro de masas.

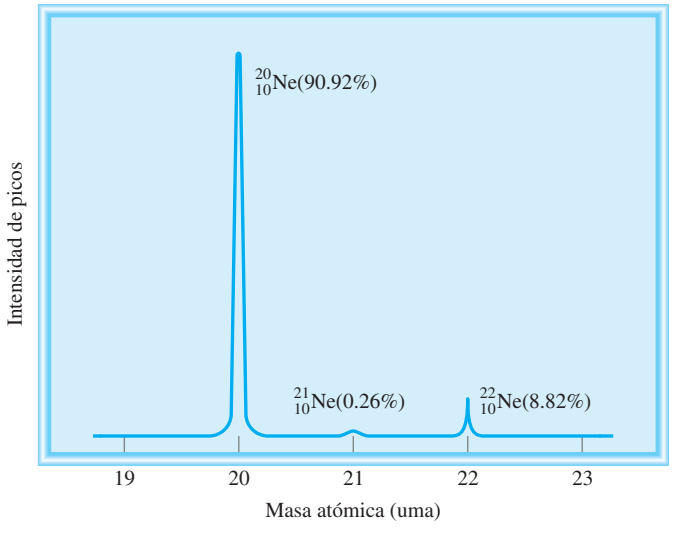
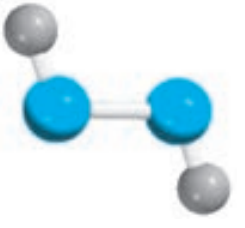


Figura 3.4 El espectro de masas de los tres isótopos del neón.

La ***composición porcentual en masa*** es *el porcentaje en masa de cada elemento presente en un compuesto*. La composición porcentual se obtiene al dividir la masa de cada elemento contenida en 1 mol del compuesto entre la masa molar del compuesto y multiplicando por 100%. De manera matemática, la composición porcentual de un elemento en un compuesto se expresa como

$$\text{Composición porcentual de un elemento} = \frac{n \times \text{masa molar del elemento}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\% \quad (3.1)$$

donde n es el número de moles del elemento contenidos en 1 mol del compuesto. Por ejemplo, en 1 mol de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) hay 2 moles de átomos de H y 2 moles de átomos de O. Las masas molares de H_2O_2, H y O son 34.02 g, 1.008 g y 16.00 g, respectivamente. Por tanto, la composición porcentual de H_2O_2 se calcula como sigue:


H_2O_2

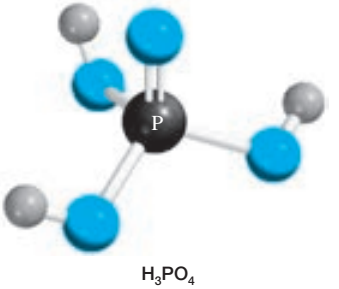
$$\%\ \text{H} = \frac{2 \times 1.008\ \text{g H}}{34.02\ \text{g } H_2O_2} \times 100\% = 5.926\ \%$$

$$\%\ \text{O} = \frac{2 \times 16.00\ \text{g O}}{34.02\ \text{g } H_2O_2} \times 100\% = 94.06\ \%$$

La suma de los porcentajes es 5.926% + 94.06% = 99.99%. La pequeña diferencia respecto de 100% se debe al redondeo de las masas molares de los elementos. Si hubiéramos utilizado para el cálculo la fórmula empírica HO, habríamos obtenido los mismos porcentajes. Esto es porque tanto la fórmula molecular y la fórmula empírica nos dicen la composición porcentual en masa del compuesto.

EJEMPLO 3.8

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un líquido incoloro y viscoso que se utiliza en detergentes, fertilizantes, dentífricos y en bebidas gaseosas para "resaltar" el sabor. Calcule la composición porcentual en masa de H, P y O en este compuesto.



H_3PO_4

Estrategia Recuerde el procedimiento para calcular un porcentaje. Suponga que se tiene 1 mol de H_3PO_4. El porcentaje en masa de cada elemento (H, P y O) se obtiene al dividir la masa molar combinada de los átomos del elemento en 1 mol de H_3PO_4 entre la masa molar del compuesto, y después multiplicar por 100%.

(*continúa*)

Solución La masa molar del H_3PO_4 es 97.99 g. Por tanto, el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en el H_3PO_4 es

$$\%\ \text{H} = \frac{3(1.008\ \text{g})\ \text{H}}{97.99\ \text{g}\ H_3PO_4} \times 100\% = 3.086\%$$

$$\%\ \text{P} = \frac{30.97\ \text{g P}}{97.99\ \text{g}\ H_3PO_4} \times 100\% = 31.61\%$$

$$\%\ \text{O} = \frac{4(16.00\ \text{g})\ \text{O}}{97.99\ \text{g}\ H_3PO_4} \times 100\% = 65.31\%$$

Verificación ¿Los porcentajes suman 100%? La suma de los porcentajes (3.086% + 31.61% + 65.31%) es igual a 100.01%. La pequeña diferencia con respecto de 100% se debe a la forma en que se redondeó.

Problema similar: 3.40.

Ejercicio de práctica Calcule la composición porcentual en masa de cada uno de los elementos del ácido sulfúrico (H_2SO_4).

El procedimiento del ejemplo anterior puede invertirse si es necesario. Si conocemos la composición porcentual en masa de un compuesto podemos determinar su fórmula empírica (figura 3.5). Debido a que se tienen porcentajes y la suma de todos ellos constituye 100%, conviene suponer que se empezó con 100 g del compuesto, como se muestra en el ejemplo 3.9.

EJEMPLO 3.9

El ácido ascórbico (vitamina C) cura el escorbuto. Está formado por 40.92% de carbono (C), 4.58% de hidrógeno (H) y 54.50% de oxígeno (O) en masa. Determine su fórmula empírica.

Estrategia En una fórmula química los subíndices representan la relación del número de moles de cada elemento que se combina para formar un mol del compuesto. ¿Cómo podemos convertir la masa porcentual en moles? Si suponemos una muestra de exactamente 100 g del compuesto, ¿podremos conocer la masa de cada elemento en el compuesto? ¿Cómo convertimos los gramos en moles?

Solución Si tenemos 100 g de ácido ascórbico, entonces cada porcentaje se puede convertir directamente a gramos. Por tanto, en esta muestra habrá 40.92 g de C, 4.58 g de H y 54.50 g de O. Debido a que los subíndices en la fórmula representan una relación de moles, es necesario convertir los gramos de cada elemento en moles. La masa molar de cada elemento es el factor de conversión que se necesita. n representa el número de moles de cada elemento, por tanto

$$n_{\text{C}} = 40.92\ \cancel{\text{g C}} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \cancel{\text{g C}}} = 3.407\ \text{mol C}$$

$$n_{\text{H}} = 4.58\ \cancel{\text{g H}} \times \frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \cancel{\text{g H}}} = 4.54\ \text{mol H}$$

$$n_{\text{O}} = 54.50\ \cancel{\text{g O}} \times \frac{1\ \text{mol O}}{16.00\ \cancel{\text{g O}}} = 3.406\ \text{mol O}$$

De este modo llegamos a la fórmula $C_{3.407}H_{4.54}O_{3.406}$, que indica la identidad y la relación de moles de los átomos presentes. Sin embargo, las fórmulas químicas se escriben con números enteros. Intente convertirlos en números enteros dividiéndolos todos entre el subíndice más pequeño (3.406):

(*continúa*)

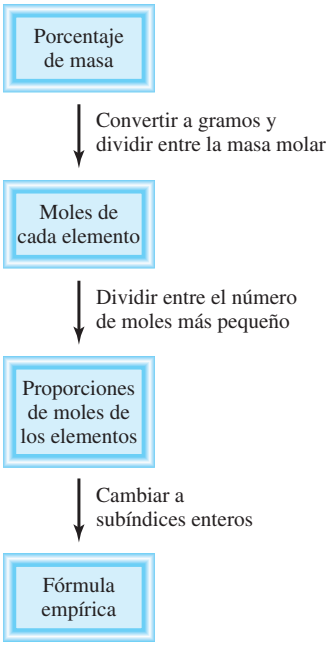


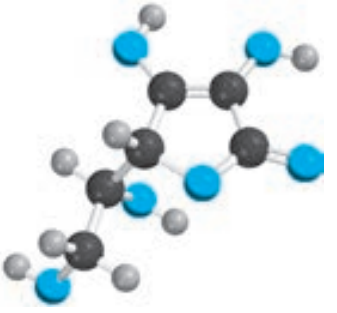
Figura 3.5 Procedimiento para calcular la fórmula empírica de un compuesto a partir de su composición porcentual.

$$\text{C: } \frac{3.407}{3.406} \approx 1 \qquad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \qquad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1$$

donde el signo $\approx$ significa "aproximadamente igual a". Esto da $CH_{1.33}O$ como la fórmula del ácido ascórbico. Después, es necesario convertir 1.33, el subíndice de H, en un entero. Lo anterior se puede realizar mediante un procedimiento de prueba y error:

$$1.33 \times 1 = 1.33$$
$$1.33 \times 2 = 2.66$$
$$1.33 \times 3 = 3.99 \approx 4$$

Debido a que 1.33×3 da un entero (4), debemos multiplicar todos los subíndices por 3 y obtenemos $C_3H_4O_3$ como la fórmula empírica del ácido ascórbico.



La fórmula molecular del ácido ascórbico es $C_6H_8O_6$.

Verificación ¿Se redujeron los subíndices en $C_3H_4O_3$ a los números enteros más pequeños?

Ejercicio de práctica Determine la fórmula empírica de un compuesto que tiene la siguiente composición porcentual en masa: K: 24.75%; Mn: 34.77%; O: 40.51%.

Problemas similares: 3.49, 3.50.

Con frecuencia, los químicos desean conocer la masa real de un elemento presente en cierta masa de un compuesto. Por ejemplo, en la industria minera este dato proporcionará información sobre la calidad del mineral. Debido a que se puede calcular con facilidad la composición porcentual en masa de los elementos en una sustancia, es posible resolver el problema de manera directa.

EJEMPLO 3.10

La calcopirita ($CuFeS_2$) es un mineral importante de cobre. Calcule el número de kilogramos de Cu en 3.71×10^3 kg de calcopirita.

Estrategia La calcopirita está compuesta por Cu, Fe y S. La masa que corresponde al Cu se basa en su porcentaje en masa en el compuesto. ¿Cómo calculamos el porcentaje en masa de un elemento?

Solución Las masas molares de Cu y $CuFeS_2$ son 63.55 g y 183.5 g, respectivamente. La composición porcentual en masa del Cu es

$$\%\text{Cu} = \frac{\text{masa molar de Cu}}{\text{masa molar de } CuFeS_2} \times 100\%$$

$$= \frac{63.55 \text{ g}}{183.5 \text{ g}} \times 100\% = 34.63\%$$

Para calcular la masa de Cu en una muestra de 3.71×10^3 kg de $CuFeS_2$, es necesario convertir el porcentaje a una fracción (es decir, convertir 34.63% a 34.63/100 o 0.3463) y escribir

$$\text{masa de Cu en } CuFeS_2 = 0.3463 \times (3.71 \times 10^3 \text{ kg}) = 1.28 \times 10^3 \text{ kg}$$

Calcopirita.

Verificación Como un cálculo a grandes rasgos, observe que el porcentaje de masa de Cu es aproximadamente de 33%, de modo que un tercio de la masa debe ser Cu; es decir, $\frac{1}{3} \times 3.71 \times 10^3$ kg $\approx 1.24 \times 10^3$ kg. Esta cantidad es muy cercana a la respuesta.

Ejercicio de práctica Calcule el número de gramos de Al en 371 g de Al_2O_3.

Problema similar: 3.45.

Revisión de conceptos

Sin hacer cálculos detallados, estime si la composición porcentual en masa del Sr es mayor o menor que la del O en el nitrato de estroncio [$Sr(NO_3)_2$].

3.6 Determinación experimental de fórmulas empíricas

El hecho de que podamos determinar la fórmula empírica de un compuesto conociendo su composición porcentual, nos permite identificar experimentalmente los compuestos. El procedimiento es el siguiente. Primero, el análisis químico nos indica el número de gramos de cada elemento presente en determinada cantidad del compuesto. Después, las cantidades en gramos de cada elemento las convertimos a número de moles. Por último, determinamos la fórmula empírica del compuesto haciendo uso del método del ejemplo 3.9.

Como muestra específica, consideremos el compuesto etanol. Cuando el etanol se quema en un aparato como el que se muestra en la figura 3.6, se forma dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Debido a que el gas del aparato no contiene carbono ni hidrógeno, se concluye que tanto el carbono (C) como el hidrógeno (H) estaban presentes en el etanol y que también podría haber oxígeno (O). (El oxígeno molecular se agregó en el proceso de combustión, pero parte del oxígeno puede también provenir de la muestra original de etanol.)

Las masas de CO_2 y de H_2O producidas pueden determinarse al medir el aumento en la masa de los absorbentes de CO_2 y H_2O, respectivamente. Suponga que en un experimento la combustión de 11.5 g de etanol produjo 22.0 g de CO_2 y 13.5 g de H_2O. Podemos calcular la masa de carbono e hidrógeno en la muestra original de 11.5 g de etanol como sigue:

$$\text{masa de C} = 22.0 \text{ g } \cancel{CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{CO_2}}{44.01 \text{ g } \cancel{CO_2}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } \cancel{CO_2}} \times \frac{12.01 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}$$

$$= 6.00 \text{ g C}$$

$$\text{masa de H} = 13.5 \text{ g } \cancel{H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{H_2O}}{18.02 \text{ g } \cancel{H_2O}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } \cancel{H_2O}} \times \frac{1.008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}}$$

$$= 1.51 \text{ g H}$$

Así, 11.5 g de etanol contienen 6.00 g de carbono y 1.51 g de hidrógeno. El resto debe ser oxígeno, cuya masa es

$$\begin{aligned}\text{masa de O} &= \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H}) \\ &= 11.5 \text{ g} - (6.00 \text{ g} + 1.51 \text{ g}) \\ &= 4.0 \text{ g}\end{aligned}$$

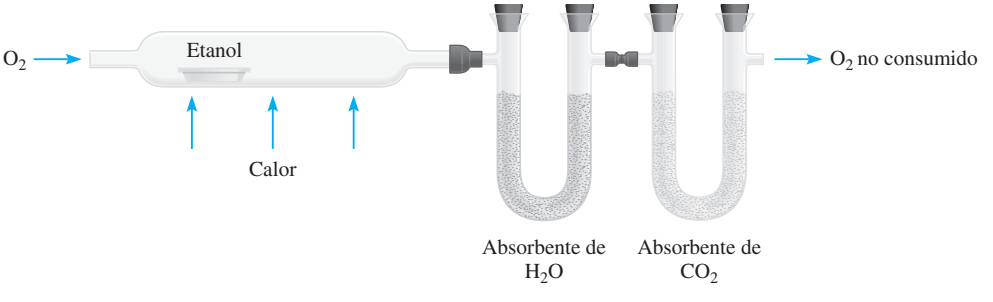


Figura 3.6 Aparato para determinar la fórmula empírica del etanol. Los absorbentes son sustancias que pueden retener agua y dióxido de carbono, respectivamente.

El número de moles de cada uno de los elementos presentes en 11.5 g de etanol es

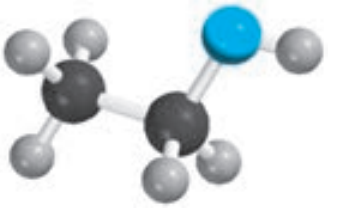
$$\text{moles de C} = 6.00 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.01 \text{ g de C}} = 0.500 \text{ moles de C}$$

$$\text{moles de H} = 1.51 \text{ g de H} \times \frac{1 \text{ mol de H}}{1.008 \text{ g de H}} = 1.50 \text{ moles de H}$$

$$\text{moles de O} = 4.0 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{16.00 \text{ g de O}} = 0.25 \text{ moles de O}$$

Por tanto, la fórmula del etanol es $C_{0.50}H_{1.5}O_{0.25}$ (redondeamos el número de moles a dos cifras significativas). Debido a que el número de átomos debe ser un entero, los subíndices se dividen entre 0.25, que es el menor de ellos, y se obtiene la fórmula empírica C_2H_6O.

Ahora entendemos mejor la palabra "empírica", que literalmente significa "basada sólo en la observación y en mediciones". La fórmula empírica del etanol se determina a partir del análisis del compuesto en función de los elementos que lo forman. No es necesario conocer cómo se encuentran unidos los átomos entre sí en el compuesto.



La fórmula molecular del etanol es la misma que su fórmula empírica.

Determinación de fórmulas moleculares

La fórmula calculada a partir de la composición porcentual en masa es siempre la fórmula empírica debido a que los subíndices en la fórmula se reducen siempre a los números enteros más pequeños. Para calcular la fórmula molecular, o real, debemos conocer la masa molar *aproximada* del compuesto además de su fórmula empírica. Se sabe que la masa molar de un compuesto debe ser un múltiplo entero de la masa molar de su fórmula empírica, la fórmula molecular se determina por medio de la masa molar, como se muestra en el ejemplo 3.11.

EJEMPLO 3.11

Una muestra de un compuesto contiene 1.52 g de nitrógeno (N) y 3.47 g de oxígeno (O). Se sabe que la masa molar de este compuesto está entre 90 g y 95 g. Determine la fórmula molecular y la masa molar del compuesto.

Estrategia Para determinar la fórmula molecular, primero necesitamos determinar la fórmula empírica del compuesto. ¿Cómo convertimos gramos en moles? Al comparar la masa molar empírica con la masa molar determinada experimentalmente se revelará la relación entre la fórmula empírica y la fórmula molecular.

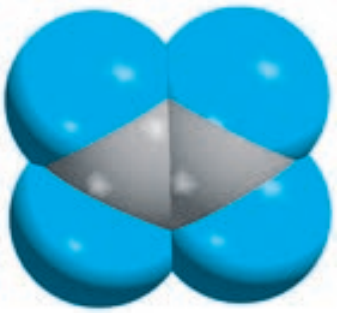
Solución Conocemos la cantidad de gramos de N y O. Si se utiliza la masa molar como factor de conversión, se podrán convertir los gramos a moles de cada elemento. A continuación n representa el número de moles de cada elemento. Escribimos:

$$n_N = 1.52 \text{ g de N} \times \frac{1 \text{ mol de N}}{14.01 \text{ g de N}} = 0.108 \text{ moles de N}$$

$$n_O = 3.47 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{16.00 \text{ g de O}} = 0.217 \text{ moles de O}$$

Así, la fórmula del compuesto es $N_{0.108}O_{0.217}$, la cual señala la identidad y las proporciones de los átomos presentes. Sin embargo, las fórmulas químicas se escriben con números enteros. Intente convertir a números enteros dividiendo los subíndices entre el subíndice más pequeño (0.108). Después de haberlo redondeado, obtenemos NO_2 como fórmula empírica.

(*continúa*)



N_2O_4

La fórmula molecular puede ser la misma que la fórmula empírica o algún múltiplo entero de ella (por ejemplo, dos, tres, cuatro o más veces la fórmula empírica). Al comparar la relación de la masa molar con la masa molar de la fórmula empírica se muestra la relación integral entre la fórmula empírica y la fórmula molecular. La masa molar de la fórmula empírica NO_2 es

$$\text{masa molar empírica} = 14.01\ \text{g} + 2(16.00\ \text{g}) = 46.01\ \text{g}$$

Después, determinamos la proporción entre la masa molar y la masa molar empírica

$$\frac{\text{masa molar}}{\text{masa molar empírica}} = \frac{90\ \text{g}}{46.01\ \text{g}} \approx 2$$

La masa molar del compuesto es el doble de la masa molar empírica. Esto implica que hay dos unidades de NO_2 en cada molécula del compuesto y la fórmula molecular es $(NO_2)_2$ o N_2O_4.

La masa molar real del compuesto es el doble de la masa molar empírica, es decir, 2(46.01 g) o 92.02 g, la cual está entre 90 g y 95 g.

Verificación Observe que para determinar la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica, sólo necesitamos conocer la masa molar *aproximada* del compuesto. Esto se debe a que la masa molar real es un múltiplo entero (1×, 2×, 3×, . . .) de la masa molar empírica. Por tanto, la relación (masa molar/masa molar empírica) siempre será un número entero.

Problemas similares: 3.52, 3.53, 3.54.

Ejercicio de práctica Una muestra de un compuesto de boro (B) e hidrógeno (H) contiene 6.444 g de B y 1.803 g de H. La masa molar del compuesto es aproximadamente 30 g. ¿Cuál es su fórmula molecular?

3.7 Reacciones químicas y ecuaciones químicas

Una vez que se ha estudiado las masas de los átomos y de las moléculas, analizaremos lo que les sucede en una ***reacción química***, *un proceso en el que una sustancia (o sustancias) cambia para formar una o más sustancias nuevas*. Con objeto de comunicarse entre sí con respecto a las reacciones químicas, los químicos han desarrollado una forma estándar para representarlas por medio de ecuaciones químicas. Una ***ecuación química*** *utiliza símbolos químicos para mostrar qué sucede durante una reacción química*. En esta sección estudiaremos cómo escribir y balancear las ecuaciones químicas.

Escritura de las ecuaciones químicas

Considere lo que sucede cuando el hidrógeno gaseoso (H_2) se quema en presencia de aire (que contiene oxígeno, O_2) para formar agua (H_2O). Esta reacción se representa mediante la ecuación química:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad (3.2)$$

donde el signo "más" significa "reacciona con" y la flecha significa "produce". Así, esta expresión simbólica se lee: "El hidrógeno molecular reacciona con el oxígeno molecular para producir agua." Se supone que la reacción sigue la dirección de izquierda a derecha como lo indica la flecha.

La ley de la conservación de la masa se utilizará como base para balancear las ecuaciones químicas.

Sin embargo, la ecuación (3.2) no está completa, ya que del lado izquierdo de la flecha hay el doble de átomos de oxígeno (dos) que los que hay del lado derecho (uno). Para estar de acuerdo con la ley de la conservación de la materia debe haber el mismo número de cada tipo de átomos en ambos lados de la flecha, es decir, debe haber tantos átomos al finalizar la

Figura 3.7 Tres maneras de representar la combustión del hidrógeno. De acuerdo con la ley de la conservación de la materia, el número de cada tipo de átomo debe ser el mismo en ambos lados de la ecuación.

reacción como los que había antes de que se iniciara. Podemos *balancear* la ecuación (3.2) colocando el coeficiente adecuado (en este caso 2) antes del H_2 y del H_2O:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Cuando el coeficiente es 1, como en el caso de O_2, éste no se señala.

Esta e*cuación química balanceada* muestra que "dos moléculas de hidrógeno se combinan o reaccionan con una molécula de oxígeno para formar dos moléculas de agua" (figura 3.7). Debido a que la relación del número de moléculas es igual a la relación del número de moles, la ecuación también puede leerse como "2 moles de moléculas de hidrógeno reaccionan con 1 mol de moléculas de oxígeno para producir 2 moles de moléculas de agua". Se conoce la masa de un mol de cada sustancia, por lo que la ecuación se puede interpretar como "4.04 g de H_2 reaccionan con 32.00 g de O_2 para formar 36.04 g de H_2O". Estas tres maneras de leer la ecuación se resumen en la tabla 3.1.

En la ecuación (3.2) se hace referencia al H_2 y al O_2 como ***reactivos***, que son *las sustancias iniciales en una reacción química*. El agua es el ***producto***, es decir, *la sustancia formada como resultado de una reacción química*. Una ecuación química es, entonces, la descripción abreviada que un químico hace de una reacción química. Por convención, en una ecuación química los reactivos se escriben a la izquierda y los productos a la derecha de la flecha:

$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

Para proporcionar información adicional, con frecuencia los químicos indican el estado físico de los reactivos y productos por medio de las letras *g*, *l* y *s* para los estados gaseoso, líquido y sólido, respectivamente. Por ejemplo,

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$
$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$$

Para representar lo que sucede cuando se agrega cloruro de sodio (NaCl) al agua, escribimos

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} NaCl(ac)$$

donde *ac* significa medio acuoso (es decir, agua). Al escribir H_2O sobre la flecha se indica el proceso físico de disolver una sustancia en agua, aunque a veces no se escribe, para simplificar.

TABLA 3.1 Interpretación de una ecuación química

$2H_2$	+ O_2	⟶	$2H_2O$
Dos moléculas	+ una molécula	⟶	dos moléculas
2 moles	+ 1 mol	⟶	2 moles
2(2.02 g) = 4.04 g	+ 32.00 g	⟶	2(18.02 g) = 36.04 g
36.04 g de reactivos			36.04 g de producto

El conocimiento del estado físico de los reactivos y productos es muy útil en el laboratorio. Por ejemplo, cuando reaccionan el bromuro de potasio (KBr) y el nitrato de plata ($AgNO_3$) en un medio acuoso, se forma un sólido, el bromuro de plata (AgBr). Esta reacción se representa mediante la ecuación:

$$KBr(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow KNO_3(ac) + AgBr(s)$$

Si no se indican los estados físicos de los reactivos y productos, una persona no informada podría intentar llevar a cabo esta reacción mezclando KBr sólido con $AgNO_3$ sólido. Estos sólidos reaccionarían en forma muy lenta o no lo harían. Si se analiza el proceso a nivel microscópico se puede comprender que para formar un producto como el bromuro de plata, los iones Ag^+ y los iones Br^- deben estar en contacto. Sin embargo, en el estado sólido estos iones tienen muy poca movilidad. (Éste es un ejemplo de cómo se explica un fenómeno luego de considerar lo que sucede a nivel molecular.)

Balanceo de ecuaciones químicas

Suponga que deseamos escribir una ecuación para explicar una reacción química que acabamos de realizar en el laboratorio. ¿Cómo se procede? Puesto que conocemos los reactivos, podemos escribir sus fórmulas químicas. Es más difícil establecer la identidad de los productos. Con frecuencia, es posible predecir el o los productos de reacciones sencillas. En reacciones más complicadas en las que hay tres o más productos, los químicos necesitarán otras pruebas para establecer la presencia de compuestos específicos.

Una vez que hemos identificado los reactivos y productos y que se han escrito sus fórmulas correctas, los acomodamos según la secuencia convencional: los reactivos a la izquierda, separados por una flecha de los productos, que se colocan del lado derecho. Es muy probable que la ecuación que se ha escrito en este momento esté *sin balancear,* es decir, que el número de cada tipo de átomos sea diferente en ambos lados de la flecha. En general, el balanceo de una ecuación química la verificamos mediante los siguientes pasos:

1. Se identifican todos los reactivos y productos, y se escriben sus fórmulas correctas del lado izquierdo y derecho de la ecuación, respectivamente.
2. El balanceo de la ecuación se inicia probando diferentes coeficientes para igualar el número de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. Podemos cambiar los coeficientes (los números que preceden a las fórmulas), pero no los subíndices (los números que forman parte de las fórmulas). Si cambiamos los subíndices, cambiamos la identidad de la sustancia. Por ejemplo, $2NO_2$ significa "dos moléculas de dióxido de nitrógeno", pero si se duplican los subíndices se tendrá N_2O_4, fórmula del tetróxido de dinitrógeno, es decir, un compuesto totalmente distinto.
3. Primero se buscan los elementos que aparecen una sola vez en cada lado de la ecuación y con igual número de átomos: las fórmulas que contengan estos elementos deben tener el mismo coeficiente. Por tanto, no es necesario ajustar los coeficientes de dichos elementos en este momento. A continuación se buscan los elementos que aparecen sólo una vez en cada lado de la ecuación pero con diferente número de átomos. Se balancean estos elementos. Por último, se balancean los elementos que aparecen en dos o más fórmulas del mismo lado de la ecuación.
4. Se verifica la ecuación balanceada para asegurarse de que hay el mismo número total de cada tipo de átomos en ambos lados de la ecuación.

El calentamiento del clorato de potasio produce oxígeno, el cual es responsable de la combustión de la tablilla de madera.

Considere un ejemplo específico. En el laboratorio se pueden preparar pequeñas cantidades de oxígeno gaseoso mediante el calentamiento de clorato de potasio ($KClO_3$). Los productos son oxígeno gaseoso (O_2) y cloruro de potasio (KCl). A partir de esta información, escribimos:

$$KClO_3 \longrightarrow KCl + O_2$$

(Para simplificar omitimos los estados físicos de los reactivos y productos.) Los tres elementos (K, Cl y O) aparecen sólo una vez en cada lado de la ecuación, pero únicamente el K y el Cl tienen igual número de átomos en ambos lados de la ecuación. Así, $KClO_3$ y KCl deben tener el mismo coeficiente. El siguiente paso consiste en lograr que el número de átomos de O sea igual en ambos lados de la ecuación. Debido a que hay tres átomos de O del lado izquierdo y dos del lado derecho de la ecuación, estos átomos se igualan colocando un 2 a la izquierda del $KClO_3$ y un 3 a la izquierda del O_2.

$$2KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O_2$$

Por último, igualamos los átomos de K y Cl colocando un 2 a la izquierda del KCl:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \qquad (3.3)$$

Como verificación final, podemos hacer una hoja de balance para reactivos y productos en donde los números entre paréntesis indican el número de átomos de cada elemento:

Reactivos	**Productos**
K (2)	K (2)
Cl (2)	Cl (2)
O (6)	O (6)

Observe que el balanceo de esta ecuación también se puede efectuar con coeficientes que sean múltiplos de 2 (para $KClO_3$), 2 (para KCl) y 3 (para O_2); por ejemplo,

$$4KClO_3 \longrightarrow 4KCl + 6O_2$$

Sin embargo, para balancear una ecuación se utiliza el conjunto de coeficientes de números enteros más *simple* posible. La ecuación (3.3) satisface este criterio.

Ahora considere la combustión (es decir, el quemado) del etano (C_2H_6), componente del gas natural, con el oxígeno del aire, lo que produce dióxido de carbono (CO_2) y agua. La ecuación sin balancear es

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

C_2H_6

Se observa que para ninguno de los elementos (C, H y O) se tiene igual número de átomos en ambos lados de la ecuación. Además, el C y el H aparecen una sola vez en cada lado de la ecuación; el O aparece en dos compuestos del lado derecho (CO_2 y H_2O). Para igualar los átomos de C, se coloca un 2 a la izquierda del CO_2:

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

Para igualar los átomos de H, se coloca un 3 a la izquierda del H_2O:

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

En este punto, se han balanceado los átomos de C y de H, pero no los átomos de O porque hay siete átomos de este elemento a la derecha de la ecuación y únicamente dos del lado izquierdo. Esta desigualdad de átomos de O se puede eliminar al escribir $\frac{7}{2}$ antes del O_2, del lado izquierdo:

$$C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

La "lógica" de utilizar $\frac{7}{2}$ como coeficiente es que había siete átomos de oxígeno en el lado derecho de la ecuación, pero únicamente un par de átomos de oxígeno (O_2) del lado izquierdo. Para igualarlos nos debemos preguntar cuántos *pares* de átomos de oxígeno se necesitan para igualar los siete átomos de oxígeno. De la misma manera que 3.5 pares de zapatos son igual a

siete zapatos, $\frac{7}{2}O_2$ de moléculas de O_2 será igual a 7 átomos de O. Tal y como la siguiente tabla lo muestra, la ecuación se encuentra ahora balanceada:

Reactivos	Productos
C (2)	C (2)
H (6)	H (6)
O (7)	O (7)

Sin embargo, en general preferimos expresar los coeficientes con números enteros en lugar de fraccionarios. Por tanto, multiplicamos toda la ecuación por 2 para convertir $\frac{7}{2}$ en 7:

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

El conteo final es

Reactivos	Productos
C (4)	C (4)
H (12)	H (12)
O (14)	O (14)

Observe que los coeficientes utilizados para hacer el balanceo de la última ecuación constituyen el conjunto de números enteros más pequeño posible.

En el ejemplo 3.12 continuamos aplicando el procedimiento para el balanceo de ecuaciones químicas.

EJEMPLO 3.12

Cuando el aluminio metálico se expone al aire, se forma en su superficie una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3). Esta capa evita que el aluminio siga reaccionando con el oxígeno; ésta es la razón por la cual no sufren corrosión los envases de aluminio que se utilizan en las bebidas. [En el caso del hierro, la herrumbre u óxido de hierro(III) que se forma es demasiado poroso para proteger al hierro metálico que queda debajo, por lo que la corrosión continúa.] Escriba una ecuación balanceada para la formación del Al_2O_3.

Estrategia Recuerde que la fórmula de un elemento o compuesto no puede alterarse cuando se balancea una ecuación química. La ecuación se balancea cuando se colocan los coeficientes adecuados delante de las fórmulas. Siga el procedimiento que se señala en la página 68.

Solución La ecuación sin balancear es la siguiente

$$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

En una ecuación balanceada, el número y tipos de átomos que se encuentran en cada lado de la ecuación deben ser los mismos. En la ecuación anterior se observa que hay un átomo de Al en el lado de los reactivos y dos átomos de Al del lado del producto. Los átomos de Al se pueden balancear si colocamos un coeficiente 2 a la izquierda de Al del lado de los reactivos.

$$2Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Hay dos átomos de O en el lado izquierdo y tres átomos de O en el lado derecho de la ecuación. Esta desigualdad de átomos de O puede eliminarse mediante un coeficiente de $\frac{3}{2}$ antes del O_2 del lado de los reactivos.

$$2Al + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Ésta es una ecuación balanceada. No obstante, las ecuaciones por lo general se balancean con el conjunto más pequeño de coeficientes de números *enteros*, los cuales se obtienen al multiplicar ambos lados de la ecuación por 2.

$$(2Al + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3)$$

o

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

(*continúa*)

Verificación Para que una ecuación esté balanceada, los números y tipos de átomos en cada lado de la ecuación deben ser los mismos. La tabla resultante es

Reactivos	Productos
Al (4)	Al (4)
O (6)	O (6)

La ecuación está balanceada. También, los coeficientes se redujeron al conjunto más simple de números enteros.

Ejercicio de práctica Efectúe el balanceo de la ecuación que representa la reacción entre el óxido de hierro(III), Fe_2O_3, y el monóxido de carbono (CO) para formar hierro (Fe) y dióxido de carbono (CO_2).

Problemas similares: 3.59, 3.60.

Revisión de conceptos

¿Qué partes son esenciales para una ecuación equilibrada y cuáles son útiles si deseamos llevar a cabo la reacción en el laboratorio?

$$BaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac) + 2H_2(g)$$

3.8 Cantidades de reactivos y productos

Una pregunta básica que surge en el laboratorio químico es: "¿qué cantidad de producto se obtendrá a partir de cantidades específicas de las materias primas (reactivos)?" O bien, en algunos casos la pregunta se plantea de manera inversa: "¿qué cantidad de materia prima se debe utilizar para obtener una cantidad específica del producto?" Para interpretar una reacción en forma cuantitativa necesitamos aplicar el conocimiento de las masas molares y el concepto de mol. La ***estequiometría*** es *el estudio cuantitativo de reactivos y productos en una reacción química.*

Independientemente de que las unidades utilizadas para los reactivos (o productos) sean moles, gramos, litros (para los gases) u otras unidades, para calcular la cantidad de producto formado en una ecuación utilizamos moles. Este método se denomina ***método del mol***, que significa que *los coeficientes estequiométricos en una reacción química se pueden interpretar como el número de moles de cada sustancia.* Por ejemplo, amoniaco se sintetiza industrialmente a partir del hidrógeno y el nitrógeno de la siguiente manera:

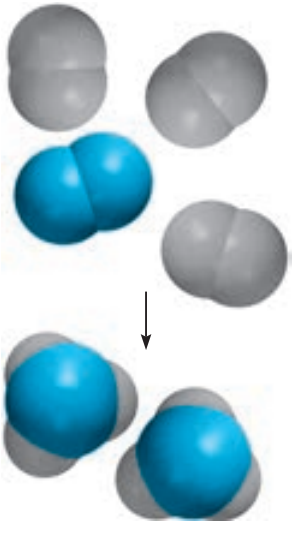
$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Los coeficientes estequiométricos muestran que una molécula de N_2 reacciona con tres moléculas de H_2 para formar dos moléculas de NH_3. De aquí se desprende que los números relativos de los moles son los mismos que el número relativo de las moléculas:

$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	$\longrightarrow$	$2NH_3(g)$
1 molécula		3 moléculas		2 moléculas
6.022×10^{23} moléculas		$3(6.022 \times 10^{23}$ moléculas)		$2(6.022 \times 10^{23}$ moléculas)
1 mol		3 moles		2 moles

Por tanto, esta ecuación también se lee como "1 mol de gas N_2 se combina con 3 moles de gas H_2 para formar 2 moles de gas NH_3". En cálculos estequiométricos, decimos que tres moles de H_2 equivalen a dos moles de NH_3, es decir,

$$3 \text{ moles de } H_2 \simeq 2 \text{ moles de } NH_3$$



Síntesis de NH_3 a partir de H_2 y N_2.

donde el símbolo $\triangleq$ significa "estequiométricamente equivalente a" o sólo "equivalente a". Esta relación permite escribir los factores de conversión

$$\frac{3 \text{ moles } H_2}{2 \text{ moles } NH_3} \quad \text{y} \quad \frac{2 \text{ moles } NH_3}{3 \text{ moles de } H_2}$$

De igual modo, tenemos 1 mol de $N_2 \triangleq 2$ moles de NH_3 y 1 mol de $N_2 \triangleq 3$ moles de H_2.

Consideremos un simple ejemplo en el que 6.0 moles de H_2 reaccionan completamente con N_2 para formar NH_3. Para calcular la cantidad producida de NH_3 en moles, usamos el factor de conversión con H_2 en el denominador y escribimos

$$\begin{aligned} \text{moles de } NH_3 \text{ producidos} &= 6.0 \text{ moles de } H_2 \times \frac{2 \text{ moles } NH_3}{3 \text{ moles de } H_2} \\ &= 4.0 \text{ moles de } NH_3 \end{aligned}$$

Ahora suponga que 16.0 g de H_2 reaccionan completamente con N_2 para formar NH_3. ¿Cuántos gramos de NH_3 se formarán? Para hacer este cálculo, observe que el vínculo entre H_2 y NH_3 es la razón molar de la ecuación balanceada. Así que primero necesitamos convertir gramos de H_2 a moles de H_2, después a moles de NH_3 y finalmente a gramos de NH_3. Los pasos de conversión son

$$\text{gramos de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } NH_3 \longrightarrow \text{gramos de } NH_3$$

Primero, convertimos 16.0 g de H_2 al número de moles de H_2 mediante la masa molar de H_2 como factor de conversión:

$$\begin{aligned} \text{moles de } H_2 &= 16.0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} \\ &= 7.94 \text{ moles de } H_2 \end{aligned}$$

Después, calculamos el número de moles de NH_3 producido,

$$\begin{aligned} \text{moles de } NH_3 &= 7.94 \text{ moles de } H_2 \times \frac{2 \text{ moles de } NH_3}{3 \text{ moles de } H_2} \\ &= 5.29 \text{ moles de } NH_3 \end{aligned}$$

Por último, calculamos la masa de NH_3 producido en gramos mediante su masa molar como factor de conversión

$$\begin{aligned} \text{gramos de } NH_3 &= 5.29 \text{ moles de } NH_3 \times \frac{17.03 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol de } NH_3} \\ &= 90.1 \text{ g } NH_3 \end{aligned}$$

Estos tres cálculos se combinan en un solo paso:

$$\begin{aligned} \text{gramos de } NH_3 &= 16.0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} \times \frac{2 \text{ moles de } NH_3}{2 \text{ moles de } H_2} \times \frac{17.03 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} \\ &= 90.1 \text{ g } NH_3 \end{aligned}$$

De manera similar, calculamos la masa consumida en esta reacción en gramos de N_2. Los pasos de conversión son

$$\text{gramos de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } N_2 \longrightarrow \text{gramos de } N_2$$

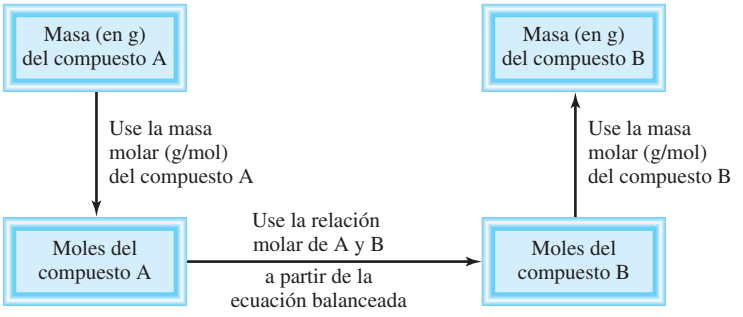


Figura 3.8 Procedimiento para calcular las cantidades de reactivos o productos en una reacción mediante el método del mol.

Mediante la relación 1 mol de $N_2 \simeq 3$ moles de H_2, escribimos

$$\text{gramos de } N_2 = 16.0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} \times \frac{1 \text{ mol } N_2}{3 \text{ moles de } H_2} \times \frac{28.02 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2}$$

$$= 74.1 \text{ g de } N_2$$

El método general para resolver problemas de estequiometría se resume a continuación.

1. Escriba una ecuación balanceada de la reacción.
2. Convierta la cantidad conocida del reactivo (en gramos u otras unidades) a número de moles.
3. Utilice la relación molar de la ecuación balanceada para calcular el número de moles del producto formado.
4. Convierta los moles de producto en gramos (u otras unidades) de producto.

La figura 3.8 muestra estos pasos. Algunas veces podemos requerir que se calcule la cantidad de un reactivo que se necesita para formar una cantidad específica de producto. En esos casos, los pasos mostrados en la figura 3.8 se pueden invertir.

Los ejemplos 3.13 y 3.14 muestran la aplicación de este método.

EJEMPLO 3.13

Los alimentos que ingerimos son degradados o desdoblados en el cuerpo para proporcionar la energía necesaria para el crecimiento y otras funciones. La ecuación general global para este complicado proceso está representada por la degradación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Si una persona consume 856 g de $C_6H_{12}O_6$ durante cierto periodo, ¿cuál será la masa de CO_2 producida?

Estrategia Según la ecuación balanceada, ¿cómo comparamos las cantidades de $C_6H_{12}O_6$ y CO_2? Las podemos comparar con base en la *relación molar* de la ecuación balanceada. ¿Cómo convertimos los gramos de $C_6H_{12}O_6$ en moles de este compuesto? Una vez que determinamos los moles de CO_2 mediante la relación molar de la ecuación balanceada, ¿cómo los convertimos en gramos de CO_2?

Solución Seguimos los pasos de la figura 3.8.

Paso 1: La ecuación balanceada se proporciona en el problema.

(*continúa*)

$C_6H_{12}O_6$

Paso 2: Para convertir gramos de $C_6H_{12}O_6$ a moles del mismo compuesto, escribimos

$$856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 4.750 \text{ moles } C_6H_{12}O_6$$

Paso 3: En la relación molar, observamos que 1 mol $C_6H_{12}O_6 \simeq 6$ moles CO_2. Por tanto, el número de moles de CO_2 formado es

$$4.750 \text{ moles } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 28.50 \text{ moles } CO_2$$

Paso 4: Por último, el número de gramos de CO_2 formado resulta de

$$28.50 \text{ moles } CO_2 \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

Con un poco de práctica, podremos combinar los pasos de conversión

gramos de $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$ moles de $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$ moles de $CO_2 \longrightarrow$ gramos de CO_2

en una ecuación:

$$\text{masa de } CO_2 = 856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$

$$= 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

Verificación ¿La respuesta parece ser razonable? ¿La masa de CO_2 producido debe ser mayor que la masa de $C_6H_{12}O_6$ que reaccionó, aun cuando la masa molar de CO_2 sea considerablemente menor que la masa molar de $C_6H_{12}O_6$? ¿Cuál es la relación molar entre CO_2 y $C_6H_{12}O_6$?

Problema similar: 3.72.

Ejercicio de práctica El metanol (CH_3OH) se quema en aire de acuerdo con la ecuación

$$2CH_3OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Si se utilizan 209 g de metanol en un proceso de combustión, ¿cuál será la masa de H_2O producida?

El litio reacciona con agua para producir hidrógeno gaseoso.

EJEMPLO 3.14

Todos los metales alcalinos reaccionan con agua para formar hidrógeno gaseoso y el hidróxido correspondiente. Una reacción común es la que ocurre entre el litio y el agua:

$$2Li(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2LiOH(ac) + H_2(g)$$

¿Cuántos gramos de Li se necesitan para producir 9.89 g de H_2?

Estrategia Esta pregunta requiere la cantidad de gramos de reactivo (Li) para formar una cantidad específica de producto (H_2). Por tanto, necesitamos invertir los pasos que se señalan en la figura 3.8. En la ecuación podemos ver que 2 moles de Li $\simeq$ 1 mol de H_2.

Solución Los pasos para la conversión son

gramos de $H_2 \longrightarrow$ moles de $H_2 \longrightarrow$ moles de Li $\longrightarrow$ gramos de Li

Al combinar estos pasos en una sola ecuación, escribimos

(*continúa*)

$$9.89 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} \times \frac{2 \text{ moles Li}}{1 \text{ mol } H_2} \times \frac{6.941 \text{ g Li}}{1 \text{ mol Li}} = 68.1 \text{ g Li}$$

Verificación Hay aproximadamente 5 moles de H_2 en 9.89 g de H_2, así que se necesitan 10 moles de Li. Con base en la masa molar aproximada de Li (7 g), ¿la respuesta parece razonable?

Ejercicio de práctica La reacción entre el óxido nítrico (NO) y oxígeno para formar dióxido de nitrógeno (NO_2) es un paso determinante para la formación de esmog fotoquímico:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

¿Cuántos gramos de O_2 serán necesarios para producir 2.21 g de NO_2?

Problema similar: 3.66.

Revisión de conceptos

¿Cuál de las expresiones es correcta para la ecuación siguiente?

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

a) Se producen 6 g de H_2O para cada 4 g de NH_3 que ha reaccionado.
b) Se produce 1 mol de NO por mol de NH_3 que ha reaccionado.
c) Se producen 2 moles de NO por cada 3 moles de O_2 que ha reaccionado.

3.9 Reactivo limitante

Cuando un químico efectúa una reacción, generalmente los reactivos no están presentes en las ***cantidades estequiométricas*** exactas, es decir, *en las proporciones que indica la ecuación balanceada*. Debido a que la meta de una reacción es producir la cantidad máxima de un compuesto útil a partir de las materias primas, con frecuencia se suministra un gran exceso de uno de los reactivos para asegurar que el reactivo más costoso se convierta por completo en el producto deseado. En consecuencia, una parte del reactivo sobrará al final de la reacción. *El reactivo que se consume primero en una reacción* se denomina ***reactivo limitante***, ya que la máxima cantidad de producto que se forma depende de la cantidad original de este reactivo. Cuando este reactivo se consume, no se puede formar más producto. Los ***reactivos en exceso*** son *los reactivos presentes en mayor cantidad que la necesaria para reaccionar con la cantidad de reactivo limitante*.

El concepto de reactivo limitante es análogo a la relación entre varones y mujeres en un concurso de baile de un club. Si hay 14 varones y sólo nueve mujeres, únicamente se podrán completar nueve parejas mujer/varón. Cinco varones se quedarán sin pareja. Así, el número de mujeres *limita* el número de varones que podrán bailar en el concurso y se presenta un *exceso* de varones.

Considere la síntesis industrial del metanol (CH_3OH) a partir del monóxido de carbono e hidrógeno a altas temperaturas:

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

Suponga que en un inicio se tienen 4 moles de CO y 6 moles de H_2 (figura 3.9). Una forma de determinar cuál de los dos reactantes es el reactivo limitante es calcular el número de moles de CH_3OH obtenidos a partir de las cantidades iniciales de CO y H_2. Con base en la definición anterior podemos ver que sólo el reactivo limitante producirá la cantidad *menor* de producto.

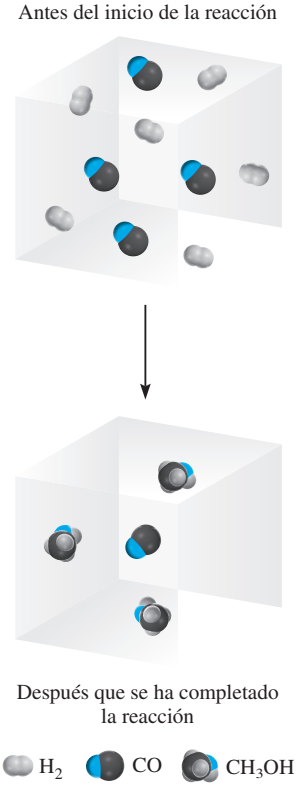


Figura 3.9 Al comienzo de la reacción, había seis moléculas de H_2 y cuatro de CO. Al final, todas las moléculas de H_2 se consumieron y sólo quedó una de CO. Por tanto, la molécula de H_2 es el reactivo limitante y CO es el reactivo en exceso. También puede considerarse que cada molécula es un mol de la sustancia en esta reacción.

Si se inicia con 4 moles de CO, observamos que el número de moles de CH_3OH que se produce es

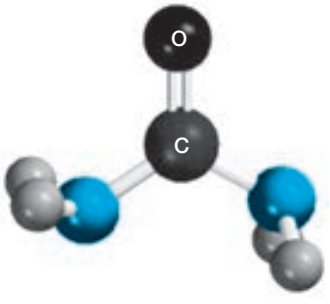
$$4 \text{ moles de CO} \times \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{1 \text{ mol CO}} = 4 \text{ moles } CH_3OH$$

y al iniciar con 6 moles de H_2, el número de moles de CH_3OH formados es

$$4 \text{ moles de } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{2 \text{ moles } H_2} = 3 \text{ moles } CH_3OH$$

Puesto que el H_2 genera una cantidad menor de CH_3OH, debe ser el reactivo limitante. Por tanto, el CO es el reactivo en exceso.

En los cálculos estequiométricos en los que hay un reactivo limitante, el primer paso consiste en determinar cuál de los reactivos es el reactivo limitante. Una vez que se ha identificado éste, el resto del problema se puede resolver como se estudió en la sección 3.8. En el siguiente ejemplo se muestra este procedimiento.



$(NH_2)_2CO$

EJEMPLO 3.15

La urea $[(NH_2)_2CO]$ se prepara por la reacción del amoniaco con dióxido de carbono:

$$2NH_3(g) + CO_2(g) \longrightarrow (NH_2)_2CO(ac) + H_2O(l)$$

En un proceso se hacen reaccionar 637.2 g de NH_3 con 1 142 g de CO_2. *a*) ¿Cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante? *b*) Calcule la masa de $(NH_2)_2CO$ que se formará. *c*) ¿Cuánto del reactivo en exceso (en gramos) quedará sin reaccionar al finalizar la reacción?

***a*) Estrategia** El reactivo que produce menos moles de producto es el reactivo limitante debido a que limita la cantidad de producto que se puede formar. ¿Cómo se calcula la cantidad de producto a partir de la cantidad de reactivo? Lleve a cabo este cálculo con cada reactivo, después compare los moles de producto, $(NH_2)_2CO$, que se formaron con las cantidades dadas de NH_3 y CO_2 para determinar cuál de los dos es el reactivo limitante.

Solución Realizamos dos cálculos separados. Comenzamos con los 637.2 g de NH_3, calculamos el número de moles de $(NH_2)_2CO$ que se podrían producir si todo el NH_3 reaccionara de acuerdo con las siguientes conversiones:

$$\text{gramos de } NH_3 \longrightarrow \text{moles de } NH_3 \longrightarrow \text{moles de } (NH_2)_2CO$$

La combinación de estas conversiones en un solo paso se escribe

$$\text{moles de } (NH_2)_2CO = 637.2 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17.03 \text{ g } NH_3} \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{2 \text{ moles } NH_3}$$

$$= 18.71 \text{ moles } (NH_2)_2CO$$

En segundo lugar, para 1 142 g de CO_2, las conversiones son

$$\text{gramos de } CO_2 \longrightarrow \text{moles de } CO_2 \longrightarrow \text{moles de } (NH_2)_2CO$$

(*continúa*)

El número de moles de $(NH_2)_2CO$ que se podrían producir si todo el CO_2 reaccionase sería

$$\text{moles de } (NH_2)_2CO = 1\ 142\ \text{g } CO_2 \times \frac{1\ \text{mol } CO_2}{44.01\ \text{g } CO_2} \times \frac{1\ \text{mol } (NH_2)_2CO}{1\ \text{mol } CO_2}$$
$$= 25.95\ \text{moles de } (NH_2)_2CO$$

En consecuencia, el NH_3 debe ser el reactivo limitante debido a que produce una cantidad más pequeña de $(NH_2)_2CO$.

***b*) Estrategia** Determinamos los moles de $(NH_2)_2CO$ producidos en el inciso *a*), usando el NH_3 como reactivo limitante. ¿Cómo se convierten los moles en gramos?

Solución La masa molar de $(NH_2)_2CO$ es 60.06 g. Ésta la utilizamos como factor de conversión para convertir los moles de $(NH_2)_2CO$ en gramos de $(NH_2)_2CO$:

$$\text{masa de } (NH_2)_2CO = 18.71\ \text{moles } (NH_2)_2CO \times \frac{60.06\ \text{g } (NH_2)_2CO}{1\ \text{mol } (NH_2)_2CO}$$
$$= 1\,124\ \text{g } (NH_2)_2CO$$

Verificación ¿Su respuesta parece razonable? Se forman 18.71 moles de producto. ¿Cuál es la masa de 1 mol de $(NH_2)_2CO$?

***c*) Estrategia** En sentido opuesto, podemos determinar la cantidad de CO_2 que reaccionó para producir 18.71 moles de $(NH_2)_2CO$. La cantidad de CO_2 sobrante es la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad que reaccionó.

Solución Con 18.71 moles de $(NH_2)_2CO$, podemos determinar la masa de CO_2 que reacciona usando la relación molar de la ecuación balanceada y la masa molar de CO_2. Los pasos para la conversión son

$$\text{moles de } (NH_2)_2CO \longrightarrow \text{moles de } CO_2 \longrightarrow \text{gramos de } CO_2$$

de manera que

$$\text{masa de } CO_2 \text{ que reaccionó} = 18.71\ \text{moles } (NH_2)_2CO \times \frac{1\ \text{mol } CO_2}{1\ \text{mol } (NH_2)_2CO} \times \frac{44.01\ \text{g } CO_2}{1\ \text{mol } CO_2}$$
$$= 823.4\ \text{g de } CO_2$$

La cantidad de CO_2 recuperado (en exceso) es la diferencia entre la cantidad inicial (1 142 g) y la cantidad que reaccionó (823.4 g):

$$\text{masa de } CO_2 \text{ recuperado} = 1\ 142\ \text{g} - 823.4\ \text{g} = 319\ \text{g}$$

Problema similar: 3.86.

Ejercicio de práctica La reacción entre el aluminio y el óxido de hierro(III) puede producir temperaturas cercanas a los 3 000°C, que se utiliza para soldar metales:

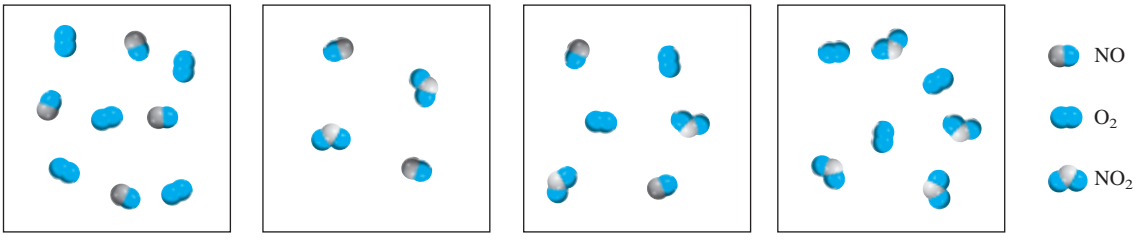
$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

En un proceso se hicieron reaccionar 124 g de Al con 601 g de Fe_2O_3. *a*) Calcule la masa (en gramos) de Al_2O_3 que se formó. *b*) ¿Qué cantidad de reactivo en exceso se recuperó al completarse la reacción?

En el ejemplo 3.15 se observa un punto importante. En la práctica, los químicos por lo común eligen el reactivo más costoso como reactivo limitante de manera que, en la reacción, se consuma todo o la mayor parte. En la síntesis de urea, el NH_3 siempre es el reactivo limitante porque es mucho más costoso que el CO_2.

Revisión de conceptos

A partir de los reactantes gaseosos en *a*), escriba una ecuación de la reacción e identifique el reactivo limitante en una de las situaciones que se muestran entre *b*) y *d*).



a) *b*) *c*) *d*)

3.10 Rendimiento de reacción

Tenga presente que el rendimiento teórico es el rendimiento que usted calcula usando la ecuación balanceada. El rendimiento real es el rendimiento obtenido para realizar la reacción.

La cantidad de reactivo limitante presente al inicio de una reacción determina el ***rendimiento teórico*** de la reacción, es decir, *la cantidad de producto que se obtendrá si reacciona todo el reactivo limitante*. Por tanto, el rendimiento teórico es el rendimiento *máximo* que se puede obtener, que se calcula a partir de la ecuación balanceada. En la práctica, el ***rendimiento real***, es decir, *la cantidad de producto que se obtiene en una reacción*, casi siempre es menor que el rendimiento teórico. Existen muchas razones para explicar la diferencia entre el rendimiento real y el teórico. Por ejemplo, muchas reacciones son reversibles, por lo que no proceden en 100% de izquierda a derecha. Aun cuando la reacción se complete 100%, resulta difícil recuperar todo el producto del medio de reacción (por ejemplo, de una disolución acuosa). Algunas reacciones son complicadas, en el sentido de que los productos formados pueden seguir reaccionando entre sí o con los reactivos, para formar aun otros productos. Estas reacciones adicionales reducen el rendimiento de la primera reacción.

Para determinar la eficiencia de una reacción específica, los químicos utilizan el término ***porcentaje de rendimiento***, que describe *la proporción del rendimiento real con respecto al rendimiento teórico*. Se calcula como sigue:

$$\%\ \text{de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \tag{3.4}$$

El intervalo del porcentaje del rendimiento puede fluctuar desde 1% hasta 100%. Los químicos siempre buscan aumentar el porcentaje de rendimiento de las reacciones. Entre los factores que pueden afectar el porcentaje del rendimiento se encuentran la temperatura y la presión. Estudiaremos sus efectos más adelante.

En el ejemplo 3.16 se muestra el cálculo del rendimiento de un proceso industrial.

El armazón de esta bicicleta es de titanio.

EJEMPLO 3.16

El titanio es un metal fuerte, ligero y resistente a la corrosión, que se utiliza en la construcción de naves espaciales, aviones, motores para aviones y armazones de bicicletas. Se obtiene por la reacción de cloruro de titanio(IV) con magnesio fundido entre 950°C y 1 150°C:

$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

En cierta operación industrial, se hacen reaccionar 3.54×10^7 g de $TiCl_4$ con 1.13×10^7 g de Mg. *a*) Calcule el rendimiento teórico del Ti en gramos. *b*) Calcule el porcentaje del rendimiento si en realidad se obtienen 7.91×10^6 g de Ti.

(*continúa*)

***a*) Estrategia** Debido a que hay dos reactivos, es probable que se trate de un problema de reactivo limitante. El reactivo que produce menos moles de producto es el reactivo limitante. ¿Cómo se puede convertir la cantidad de reactivo en cantidad de producto? Realice los cálculos para cada reactivo, después compare los moles del producto, Ti, formado.

Solución Se realizan los dos cálculos por separado para ver cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante. Primero se comienza con 3.54×10^7 g de $TiCl_4$, se calcula el número de moles de Ti que se podrían producir si toda la cantidad de $TiCl_4$ reaccionase. Las conversiones son

$$\text{gramos de } TiCl_4 \longrightarrow \text{moles de } TiCl_4 \longrightarrow \text{moles de Ti}$$

de manera que

$$\begin{aligned}\text{moles de Ti} &= 3.54 \times 10^7 \text{ g } TiCl_4 \times \frac{1 \text{ mol } TiCl_4}{189.7 \text{ g } TiCl_4} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{1 \text{ mol } TiCl_4} \\ &= 1.87 \times 10^5 \text{ moles de Ti}\end{aligned}$$

Después calculamos el número de moles de Ti formados a partir de 1.13×10^7 g de Mg. Los pasos de la conversión son

$$\text{gramos de Mg} \longrightarrow \text{moles de Mg} \longrightarrow \text{moles de Ti}$$

y escribimos

$$\begin{aligned}\text{moles de Ti} &= 1.13 \times 10^7 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24.31 \text{ g Mg}} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{2 \text{ moles Mg}} \\ &= 2.32 \times 10^5 \text{ moles de Ti}\end{aligned}$$

Por tanto, el $TiCl_4$ es el reactivo limitante debido a que produce una cantidad más pequeña de Ti. La masa de Ti formada es

$$1.87 \times 10^5 \text{ mol Ti} \times \frac{47.88 \text{ g Ti}}{1 \text{ mol Ti}} = 8.95 \times 10^6 \text{ g Ti}$$

***b*) Estrategia** La masa de Ti que se determinó en el inciso *a*) es el rendimiento teórico. La cantidad indicada en el inciso *b*) es el rendimiento real de la reacción.

Solución El porcentaje de rendimiento es

$$\begin{aligned}\%\text{ de rendimiento} &= \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \\ &= \frac{7.91 \times 10^6 \text{ g}}{8.95 \times 10^6 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 88.4\%\end{aligned}$$

Verificación ¿El porcentaje de rendimiento es menor al 100%?

Problemas similares: 3.89, 3.90.

Ejercicio de práctica En la industria, el vanadio metálico, que se utiliza en aleaciones de acero, se puede obtener al hacer reaccionar óxido de vanadio(V) con calcio a temperaturas elevadas:

$$5Ca + V_2O_5 \longrightarrow 5CaO + 2V$$

En un proceso reaccionan 1.54×10^3 g de V_2O_5 con 1.96×10^3 g de Ca. *a*) Calcule el rendimiento teórico de V. *b*) Calcule el porcentaje de rendimiento si se obtienen 803 g de V.

Por lo general, en los procesos industriales se obtienen grandes cantidades de productos (miles o millones de toneladas). Por esta razón, incluso un pequeño aumento en el rendimiento puede reducir en forma significativa los costos de producción. Un caso concreto es la fabricación de fertilizantes químicos, analizado en la sección de Química en acción en la página siguiente.

QUÍMICA *en acción*

Fertilizantes químicos

Para alimentar a una población en rápido crecimiento es preciso que los agricultores logren cosechas cada vez más grandes y saludables. Cada año agregan cientos de millones de toneladas de fertilizantes químicos al suelo para incrementar la calidad del cultivo y la producción. Además del dióxido de carbono y agua, las plantas necesitan al menos seis elementos para su crecimiento satisfactorio. Éstos son N, P, K, Ca, S y Mg. La preparación y propiedades de varios fertilizantes con contenido de fósforo y nitrógeno ilustran algunos de los principios que se han analizado en este capítulo.

Los fertilizantes de nitrógeno contienen sales de nitratos (NO^-_3), sales de amonio (NH^+_4) y otros compuestos. Las plantas pueden absorber directamente el nitrógeno en forma de nitrato, pero las sales de amonio y el amoniaco (NH_3) deben convertirse primero en nitratos mediante la acción de las bacterias presentes en el suelo. La principal materia prima de los fertilizantes de nitrógeno es el amoniaco, producto de la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno:

$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

El amoniaco en forma líquida se puede aplicar directamente en el suelo.

Por otro lado, el amoniaco se puede convertir en nitrato de amonio, NH_4NO_3, sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$, o hidrogenofosfato de amonio $(NH_4)_2HPO_4$, de acuerdo con las siguientes reacciones ácido-base:

$$NH_3(ac) + HNO_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$
$$2NH_3(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$
$$2NH_3(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4(ac)$$

Otro método para preparar sulfato de amonio consta de dos pasos:

$$2NH_3(ac) + CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow (NH_4)_2CO_3(ac) \quad (1)$$
$$(NH_4)_2CO_3(ac) + CaSO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac) + CaCO_3(s) \quad (2)$$

Este método es conveniente debido a que las materias primas, el dióxido de carbono y el sulfato de calcio son menos costosas que el ácido sulfúrico. Para incrementar el rendimiento, el amoniaco se convierte en el reactivo limitante en la reacción (1) y el carbonato de calcio en el reactivo limitante en la reacción (2).

La tabla enumera la composición porcentual en masa de nitrógeno en algunos de los fertilizantes comunes. La preparación de urea se analizó en el ejemplo 3.15.

Aplicación de amoniaco líquido al suelo antes de la plantación.

Composición porcentual en masa de nitrógeno en cinco fertilizantes comunes

Fertilizante	% de N en masa
NH_3	82.4
NH_4NO_3	35.0
$(NH_4)_2SO_4$	21.2
$(NH_4)_2HPO_4$	21.2
$(NH_2)_2CO$	46.7

Existen varios factores que influyen en la elección de un fertilizante sobre otro: 1) el costo de las materias primas necesarias para preparar el fertilizante; 2) la facilidad de almacenamiento, transportación y uso; 3) la composición porcentual en masa del elemento deseado, y 4) la idoneidad del compuesto, es decir, si el compuesto es soluble en agua y si las plantas lo pueden aprovechar fácilmente. Si se toman en cuenta todos estos factores, se llega a la conclusión de que el NH_4NO_3 es el fertilizante con nitrógeno más importante en el mundo, aunque el amoniaco tenga el porcentaje de nitrógeno en masa más alto.

Los fertilizantes de fósforo se derivan de la roca fosfórica llamada *fluoroapatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$. La fluorapatita es

insoluble en agua, así que se debe convertir primero en dihidrogenofosfato de calcio [$Ca(H_2PO_4)_2$], que sí es soluble en agua:

$$2Ca_5(PO_4)_3F(s) + 7H_2SO_4(ac) \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2(ac) + 7CaSO_4(ac) + 2HF(g)$$

Para obtener un rendimiento máximo, la fluorapatita se establece como el reactivo limitante en esta reacción.

Las reacciones que se han analizado para la preparación de fertilizantes parecen relativamente simples; sin embargo, se han hecho grandes esfuerzos para mejorar los rendimientos mediante el cambio en las condiciones como temperatura y presión, entre otras. Los químicos industriales por lo general llevan a cabo reacciones prometedoras primero en los laboratorios y después las prueban en instalaciones piloto antes de producirlas de manera masiva.

Ecuaciones básicas

$$\text{composición porcentual de un elemento} = \frac{n \times \text{masa molar del elemento}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\% \qquad (3.1)$$

$$\%\ \text{de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad (3.4)$$

Resumen de conceptos

1. Las masas atómicas se miden en unidades de masa atómica (uma), una unidad relativa que se basa en un valor exactamente de 12 para el isótopo carbono-12. La masa atómica dada para los átomos de un elemento particular por lo general es el promedio de la distribución de los isótopos naturales de ese elemento. La masa molecular de una molécula es la suma de las masas atómicas de los átomos que la constituyen. Tanto la masa atómica como la masa molecular se pueden determinar con exactitud mediante un espectrómetro de masas.
2. Un mol es el número de Avogadro (6.022×10^{23}) de átomos, moléculas u otras partículas. La masa molar (en gramos) de un elemento o de un compuesto es numéricamente igual a su masa en unidades de masa atómica (uma) y contiene el número de Avogadro de átomos (en el caso de los elementos), de moléculas (en el caso de sustancias moleculares) o de las unidades fórmula más simples (en el caso de compuestos iónicos).
3. La composición porcentual en masa de un compuesto es el porcentaje en masa de cada elemento presente. Si conocemos la composición porcentual en masa de un compuesto, podemos deducir su fórmula empírica, y también su fórmula molecular, si se conoce su masa molar aproximada.
4. Los cambios químicos, llamados reacciones químicas, se representan mediante ecuaciones químicas. Las sustancias que experimentan un cambio, los reactivos, se escriben del lado izquierdo, y las sustancias que se forman, o productos, aparecen del lado derecho de la flecha. Las ecuaciones químicas deben estar balanceadas, de acuerdo con la ley de la conservación de la masa. El número de átomos de cada tipo de cada elemento en los reactivos y en los productos debe ser el mismo.
5. La estequiometría es el estudio cuantitativo de los productos y reactivos en las reacciones químicas. Los cálculos estequiométricos se realizan de manera óptima si expresan tanto las cantidades conocidas como las desconocidas en términos de moles y después, si es necesario, se convierten en otras unidades. Un reactivo limitante es el reactivo que está presente en la menor cantidad estequiométrica; limita la cantidad de producto que se puede formar. La cantidad de producto que se obtiene en una reacción (rendimiento real) puede ser menor que la máxima cantidad posible (rendimiento teórico). La relación de los dos multiplicada por 100 se expresa como el porcentaje de rendimiento.

Desarrollo de competencias

Masa atómica

Preguntas de repaso

3.1 ¿Qué es una unidad de masa atómica? ¿Por qué es necesaria la introducción de dicha unidad?

3.2 ¿Cuál es la masa (en uma) del átomo de carbono-12? ¿Por qué la masa del carbono aparece como 12.01 uma en la tabla periódica?

3.3 Explique de manera clara el significado del enunciado "la masa atómica del oro es 197.0 uma".

3.4 ¿Qué información se necesita para calcular la masa atómica promedio de un elemento?

Problemas

3.5 Las masas atómicas de $^{35}_{17}Cl$ (75.53%) y $^{37}_{17}Cl$ (24.47%) son 34.968 uma y 36.956 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del cloro. Los porcentajes entre paréntesis indican la abundancia relativa.

3.6 Las masas atómicas de $^{6}_{3}Li$ y $^{7}_{3}Li$ son 6.0151 uma y 7.0160 uma, respectivamente. Calcule la abundancia natural de estos dos isótopos. La masa atómica promedio del Li es 6.941 uma.

3.7 ¿Cuál es la masa (en gramos) de 13.2 uma?

3.8 ¿Cuántas uma existen en 8.4 g?

Número de Avogadro y masa molar

Preguntas de repaso

3.9 Defina el término "mol". ¿Cuál es la unidad para el mol en los cálculos? ¿Qué tiene en común el mol con el par, la docena y la gruesa? ¿Qué representa el número de Avogadro?

3.10 ¿Qué es la masa molar de un átomo? ¿Cuáles son las unidades comúnmente utilizadas para masa molar?

Problemas

3.11 La población mundial es aproximadamente de 65 mil millones. Suponga que cada persona sobre la Tierra participa en un proceso de contar partículas idénticas a una rapidez de dos partículas por segundo. ¿Cuántos años llevaría contar 6.0×10^{23} partículas? Suponga años de 365 días.

3.12 El espesor de una hoja de papel es 0.0036 pulgadas. Considere que cierto libro tiene el número de Avogadro de hojas; calcule el grosor de dicho libro en años-luz.

3.13 ¿Cuántos átomos hay en 5.10 moles de azufre (S)?

3.14 ¿Cuántos moles de átomos de cobalto (Co) hay en 6.00×10^9 (6 mil millones) de átomos de Co?

3.15 ¿Cuántos moles de átomos de calcio (Ca) hay en 77.4 g de Ca?

3.16 ¿Cuántos gramos de oro (Au) hay en 15.3 moles de Au?

3.17 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a*) Hg, *b*) Ne.

3.18 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a*) As, *b*) Ni.

3.19 ¿Cuál es la masa en gramos de 1.00×10^{12} átomos de plomo (Pb)?

3.20 ¿Cuántos átomos están presentes en 3.14 g de cobre (Cu)?

3.21 ¿Cuál de las siguientes cantidades contiene más átomos: 1.10 g de átomos de hidrógeno o 14.7 g de átomos de cromo?

3.22 ¿Cuál de las siguientes cantidades tiene mayor masa: 2 átomos de plomo o 5.1×10^{-23} moles de helio.

Masa molecular

Problemas

3.23 Calcule la masa molecular (en uma) de cada una de las siguientes sustancias: *a*) CH_4, *b*) NO_2, *c*) SO_3, *d*) C_6H_6, *e*) NaI, *f*) K_2SO_4, *g*) $Ca_3(PO_4)_2$.

3.24 Calcule la masa molar de cada una de las siguientes sustancias: *a*) Li_2CO_3, *b*) CS_2, *c*) $CHCl_3$ (cloroformo), *d*) $C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico, o vitamina C), *e*) KNO_3, *f*) Mg_3N_2.

3.25 Calcule la masa molar de un compuesto si 0.372 moles de él tienen una masa de 152 g.

3.26 ¿Cuántas moléculas de etano (C_2H_6) están presentes en 0.334 g de C_2H_6?

3.27 Calcule el número de átomos de C, H y O en 1.50 g del azúcar glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

3.28 La urea [$(NH_2)_2CO$] se utiliza, entre otras cosas, como fertilizante. Calcule el número de átomos de N, C, O e H en 1.68×10^4 g de urea.

3.29 Las feromonas son un tipo especial de compuestos secretadas por las hembras de muchas especies de insectos con el fin de atraer a los machos para aparearse. Una feromona tiene la fórmula molecular $C_{19}H_{38}O$. Normalmente, la cantidad de esta feromona secretada por un insecto hembra es de alrededor de 1.0×10^{-12} g. ¿Cuántas moléculas hay en esta cantidad?

3.30 La densidad del agua es 1.00 g/mL a 4°C. ¿Cuántas moléculas de agua están presentes en 2.56 mL de agua a dicha temperatura?

Espectrometría de masas

Preguntas de repaso

3.31 Describa cómo funciona un espectrómetro de masas.

3.32 Describa cómo podría determinar la abundancia isotópica de un elemento a partir de su espectro de masas.

Problemas

3.33 El carbono tiene dos isótopos estables, $^{12}_{6}C$ y $^{13}_{6}C$, en tanto que el flúor tiene sólo un isótopo estable, $^{19}_{9}F$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo de CF_4^+? Suponga que dicho ion no se rompe en fragmentos más pequeños.

3.34 El hidrógeno tiene dos isótopos estables, $^{1}_{1}H$ y $^{2}_{1}H$, en tanto que el azufre tiene cuatro isótopos estables, $^{32}_{16}S$, $^{33}_{16}S$, $^{34}_{16}S$ y $^{36}_{16}S$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo sulfuro de hidrógeno H_2S^+? Suponga que el ion no se descompone en fragmentos más pequeños.

Composición porcentual y fórmulas químicas

Preguntas de repaso

3.35 Utilice el amoniaco (NH_3) para explicar el significado de la composición porcentual en masa de un compuesto.

3.36 Describa cómo el conocimiento de la composición porcentual en masa de un compuesto desconocido puede ayudar a su identificación.

3.37 ¿Cuál es el significado de la palabra "empírica" en el término fórmula empírica?

3.38 Si conocemos la fórmula empírica de un compuesto, ¿cuál otra información adicional necesitamos para determinar su fórmula molecular?

Problemas

3.39 El estaño (Sn) existe en la corteza terrestre como SnO_2. Calcule la composición porcentual en masa de Sn y de O en el SnO_2.

3.40 Durante muchos años se utilizó el cloroformo ($CHCl_3$) como anestésico de inhalación a pesar de ser también una sustancia tóxica que puede dañar el hígado, los riñones y el corazón. Calcule la composición porcentual en masa de este compuesto.

3.41 El alcohol cinámico se utiliza principalmente en perfumería, en especial en jabones y cosméticos. Su fórmula molecular es $C_9H_{10}O$. *a*) Calcule la composición porcentual en masa de C, H y O del alcohol cinámico. *b*) ¿Cuántas moléculas de alcohol cinámico están presentes en una muestra de 0.469 g?

3.42 Todas las sustancias que aparecen a continuación se utilizan como fertilizantes que contribuyen a la nitrogenación del suelo. ¿Cuál de ellas representa una mejor fuente de nitrógeno, de acuerdo con su composición porcentual en masa?

a) Urea $(NH_2)_2CO$

b) Nitrato de amonio, NH_4NO_3

c) Guanidina, $HNC(NH_2)_2$

d) Amoniaco, NH_3

3.43 La alicina es el compuesto responsable del olor característico del ajo. Un análisis de dicho compuesto muestra la siguiente composición porcentual en masa: C: 44.4%; H: 6.21%; S: 39.5%; O: 9.86%. Calcule su fórmula empírica. ¿Cuál es su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 162 g?

3.44 El peroxiacilnitrato (PAN) es uno de los componentes del esmog. Está formado por C, H, N y O. Determine la composición porcentual de oxígeno y la fórmula empírica, a partir de la siguiente composición porcentual en masa: 19.8% de C, 2.50% de H y 11.6% de N. ¿Cuál es su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 120 g?

3.45 La fórmula de la herrumbre se puede representar como Fe_2O_3. ¿Cuántas moles de Fe están presentes en 24.6 g del compuesto?

3.46 ¿Cuántos gramos de azufre (S) se necesitan para reaccionar completamente con 246 g de mercurio (Hg) para formar HgS?

3.47 Calcule la masa en gramos de yodo (I_2) que reaccionará completamente con 20.4 g de aluminio (Al) para formar yoduro de aluminio (AlI_3).

3.48 Frecuentemente se agrega fluoruro de estaño(II) (SnF_2) a los dentífricos como un ingrediente para evitar las caries. ¿Cuál es la masa de F en gramos que existe en 24.6 g de este compuesto?

3.49 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 2.1% de H, 65.3% de O y 32.6% de S, *b*) 20.2% de Al y 79.8% de Cl.

3.50 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 40.1% de C, 6.6% de H y 53.3% de O, *b*) 18.4% de C, 21.5% de N y 60.1% de K.

3.51 El agente antiaglutinante agregado a la sal de Morton es el silicato de calcio, $CaSiO_3$. Este compuesto puede absorber hasta 2.5 veces su masa en agua y sigue conservando su textura de polvo fino. Calcule la composición porcentual de $CaSiO_3$.

3.52 La fórmula empírica de un compuesto es CH. Si la masa molar de este compuesto es aproximadamente de 78 g, ¿cuál será su fórmula molecular?

3.53 La masa molar de la cafeína es 194.19 g. ¿Cuál es la fórmula molecular de la cafeína, $C_4H_5N_2O$ o bien $C_8H_{10}N_4O_2$?

3.54 Se sospecha que el glutamato monosódico (MSG), un potenciador de sabor de alimentos, es el causante del "síndrome del restaurante chino", ya que puede causar dolores de cabeza y de pecho. El MSG tiene la siguiente composición porcentual en masa: 35.51% de C, 4.77% de H, 37.85% de O, 8.29% de N y 13.60% de Na. ¿Cuál será su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 169 g?

Reacciones químicas y ecuaciones químicas

Preguntas de repaso

3.55 Utilice la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno para explicar los siguientes términos: reacción química, reactivo, producto.

3.56 ¿Cuál es la diferencia entre una reacción química y una ecuación química?

3.57 ¿Por qué se debe hacer el balanceo de una ecuación química? ¿Qué ley se obedece con este procedimiento?

3.58 Escriba los símbolos que se utilizan para representar un gas, un líquido, un sólido y la fase acuosa en las ecuaciones químicas.

Problemas

3.59 Haga el balanceo de las siguientes ecuaciones, utilizando el método descrito en la sección 3.7:

a) $C + O_2 \longrightarrow CO$

b) $CO + O_2 \longrightarrow CO_2$

c) $H_2 + Br_2 \longrightarrow HBr$

d) $K + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$

e) $Mg + O_2 \longrightarrow MgO$

f) $O_3 \longrightarrow O_2$

g) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$
h) $N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3$
i) $Zn + AgCl \longrightarrow ZnCl_2 + Ag$
j) $S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2$
k) $NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$
l) $Cl_2 + NaI \longrightarrow NaCl + I_2$
m) $KOH + H_3PO_4 \longrightarrow K_3PO_4 + H_2O$
n) $CH_4 + Br_2 \longrightarrow CBr_4 + HBr$

3.60 Haga el balanceo de las siguientes ecuaciones, utilizando el método descrito en la sección 3.7:

a) $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + O_2$
b) $KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + O_2$
c) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + H_2O$
d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$
e) $NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
f) $P_4O_{10} + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$
g) $HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$
h) $Al + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$
i) $CO_2 + KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$
j) $CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
k) $Be_2C + H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + CH_4$
l) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
m) $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$
n) $NH_3 + CuO \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$

Cantidades de reactivos y productos

Preguntas de repaso

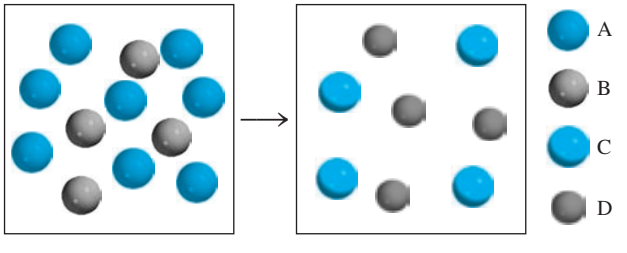
3.61 ¿En qué ley se basa la estequiometría? ¿Por qué es importante emplear ecuaciones balanceadas en la resolución de problemas estequiométricos?

3.62 Describa los pasos implicados en el método del mol.

Problemas

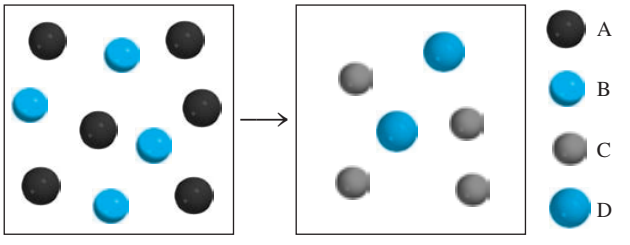
3.63 ¿Cuál de las siguientes ecuaciones representa mejor la reacción que se muestra en el diagrama?

a) $8A + 4B \longrightarrow C + D$
b) $4A + 8B \longrightarrow 4C + 4D$
c) $2A + B \longrightarrow C + D$
d) $4A + 2B \longrightarrow 4C + 4D$
e) $2A + 4B \longrightarrow C + D$



3.64 ¿Cuál de las siguientes ecuaciones representa mejor la reacción mostrada en el diagrama?

a) $A + B \longrightarrow C + D$
b) $6A + 4B \longrightarrow C + D$
c) $A + 2B \longrightarrow 2C + D$
d) $3A + 2B \longrightarrow 2C + D$
e) $3A + 2B \longrightarrow 4C + 2D$



3.65 Considere la combustión del monóxido de carbono (CO) en oxígeno gaseoso:

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

Si la reacción se inicia con 3.60 moles de CO, calcule el número de moles de CO_2 que se producen si hay suficiente oxígeno para reaccionar con todo el CO.

3.66 El tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) se puede preparar por calentamiento del Si en cloro gaseoso:

$$Si(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(l)$$

En una reacción se producen 0.507 moles de $SiCl_4$. ¿Cuántas moles de cloro molecular se utilizaron en la reacción?

3.67 El amoniaco es el principal fertilizante de nitrógeno. Se obtiene mediante la reacción entre hidrógeno y nitrógeno.

$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

En una reacción particular se produjeron 6.0 moles de NH_3. ¿Cuántos moles de H_2 y cuántos de N_2 entraron en reacción para producir esta cantidad de NH_3?

3.68 Considere la combustión del butano (C_4H_{10}):

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)$$

En una reacción particular se hicieron reaccionar 5.0 moles de C_4H_{10} con un exceso de O_2. Calcule el número de moles de CO_2 formado.

3.69 La producción anual de dióxido de azufre, como resultado de la combustión del carbón, de combustibles fósiles, de los escapes de los automóviles y otras fuentes es, aproximadamente, de 26 millones de toneladas. La ecuación para la reacción es

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

¿Qué cantidad de azufre (en toneladas) presente en los materiales originales produce esta cantidad de SO_2?

3.70 Cuando se calienta el polvo para hornear (bicarbonato de sodio o hidrógeno carbonato de sodio, $NaHCO_3$) se libera dióxido de carbono gaseoso, que es el responsable de que

se esponjen las galletas, las donas y el pan. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la descomposición de dicho compuesto (uno de los productos es Na_2CO_3). *b*) Calcule la masa de $NaHCO_3$ que se requiere para producir 20.5 g de CO_2.

3.71 Cuando el cianuro de potasio (KCN) reacciona con ácidos, se desprende un gas mortalmente venenoso, el cianuro de hidrógeno (HCN). La ecuación es la siguiente:

$$KCN(ac) + HCl(ac) \longrightarrow KCl(ac) + HCN(g)$$

Calcule la cantidad de HCN en gramos que se formará si una muestra de 0.140 g de KCN se trata con un exceso de HCl.

3.72 La fermentación es un proceso químico complejo que se utiliza en la elaboración de los vinos, en el que la glucosa se convierte en etanol y dióxido de carbono:

$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Si se comienza con 500.4 g de glucosa, ¿cuál es la máxima cantidad de etanol, en gramos y en litros, que se obtendrá por medio de este proceso? (Densidad del etanol = 0.789 g/mL.)

3.73 Cada unidad de sulfato de cobre(II) está asociada a cinco moléculas de agua en el compuesto cristalino sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Cuando este compuesto se calienta en aire por encima de 100°C pierde las moléculas de agua y también su color azul:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 5H_2O$$

Si quedan 9.60 g de $CuSO_4$ después de calentar 15.01 g del compuesto azul, calcule el número de moles de H_2O que había originalmente en el compuesto.

3.74 Durante muchos años, la recuperación del oro, es decir, la separación del oro de otros materiales, implicó el uso de cianuro de potasio:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KAu(CN)_2 + 4KOH$$

¿Cuál es la mínima cantidad de KCN, en moles, que se necesita para extraer 29.0 g (alrededor de una onza) de oro?

3.75 La piedra caliza ($CaCO_3$) se descompone, por calentamiento, en cal viva (CaO) y dióxido de carbono. Calcule cuántos gramos de cal viva se pueden producir a partir de 1.0 kg de piedra caliza.

3.76 El óxido nitroso (N_2O) también se llama "gas hilarante". Se puede preparar a partir de la descomposición térmica de nitrato de amonio (NH_4NO_3). El otro producto es agua. *a*) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. *b*) ¿Cuántos gramos de N_2O se formarán si se utilizan 0.46 moles de NH_4NO_3 para la reacción?

3.77 El fertilizante sulfato de amonio [$(NH_4)_2SO_4$] se prepara mediante la reacción entre amoniaco (NH_3) y ácido sulfúrico:

$$2NH_3(g) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$

¿Cuántos kg de NH_3 se necesitan para producir 1.00×10^5 kg de $(NH_4)_2SO_4$?

3.78 Un método común para la preparación de oxígeno gaseoso en el laboratorio utiliza la descomposición térmica de clorato de potasio ($KClO_3$). Suponiendo que la descomposición es completa, calcule el número de gramos de O_2 gaseoso que se obtendrán a partir de 46.0 g de $KClO_3$. (Los productos son KCl y O_2.)

Reactivo limitante

Preguntas de repaso

3.79 Defina reactivo limitante y reactivo en exceso. ¿Cuál es la importancia del reactivo limitante para la predicción de la cantidad de producto que se obtiene en una reacción? ¿Puede haber reactivo limitante en el caso de que sólo haya un reactivo presente?

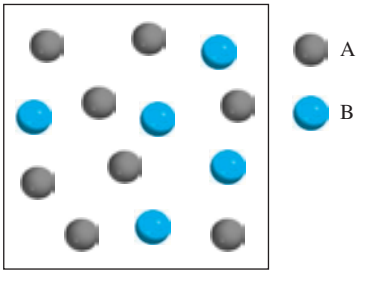
3.80 Proporcione un ejemplo de la vida diaria que ejemplifique el concepto de reactivo limitante.

Problemas

3.81 Considere la siguiente reacción

$$2A + B \longrightarrow C$$

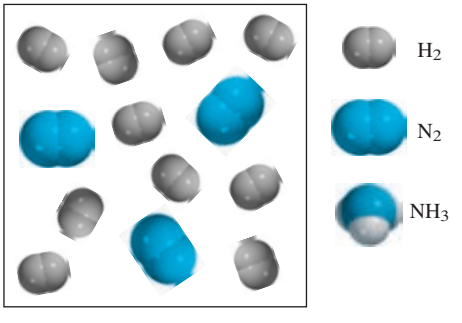
a) En el siguiente diagrama que representa la reacción, ¿cuál reactivo es el limitante, A o B? *b*) Suponga una reacción completa y dibuje una representación con modelos moleculares de las cantidades de reactivos y productos que se obtienen después de la reacción. El arreglo atómico en C es ABA.



3.82 Considere la siguiente reacción

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

Suponiendo que cada modelo representa 1 mol de sustancia, muestre el número de moles de producto y el reactivo en exceso que se obtiene después de completada la reacción.



3.83 El óxido nítrico (NO) reacciona inmediatamente con el oxígeno gaseoso para formar dióxido de nitrógeno (NO_2), un gas café oscuro:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En un experimento se mezclaron 0.886 moles de NO con 0.503 moles de O_2. Calcule cuál de los dos reactivos es el limitante. Calcule también el número de moles de NO_2 producido.

3.84 La disminución del ozono (O_3) en la estratosfera ha sido tema de gran preocupación entre los científicos en los últimos años. Se cree que el ozono puede reaccionar con el óxido nítrico (NO) que proviene de las emisiones de los aviones de propulsión, a elevadas altitudes. La reacción es

$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2$$

Si 0.740 g de O_3 reaccionan con 0.670 g de NO, ¿cuántos gramos de NO_2 se producirán? ¿Cuál compuesto es el reactivo limitante? Calcule el número de moles del reactivo en exceso que se recupera al finalizar la reacción.

3.85 El propano (C_3H_8) es un componente del gas natural y se utiliza para cocinar y para la calefacción doméstica. *a*) Haga el balanceo de la siguiente ecuación, que representa la combustión del propano en el aire:

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

b) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se pueden producir a partir de la combustión de 3.65 moles de propano? Suponga que el oxígeno es el reactivo en exceso en esta reacción.

3.86 Considere la reacción

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Si reaccionan 0.86 moles de MnO_2 y 48.2 g de HCl, ¿cuál de los reactivos se consumirá primero? ¿Cuántos gramos de Cl_2 se producirán?

Rendimiento de reacción

Preguntas de repaso

3.87 ¿Por qué el rendimiento teórico de una reacción está determinado sólo por la cantidad de reactivo limitante?

3.88 ¿Por qué el rendimiento real de una reacción casi siempre es menor que el rendimiento teórico?

Problemas

3.89 El fluoruro de hidrógeno se utiliza en la manufactura de los freones (los cuales destruyen el ozono de la estratosfera) y en la producción de aluminio metálico. Se prepara a partir de la reacción

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

En un proceso, se tratan 6.00 kg de CaF_2 con un exceso de H_2SO_4 y se producen 2.86 kg de HF. Calcule el porcentaje de rendimiento de HF.

3.90 La nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) es un explosivo muy potente. Su descomposición se puede representar mediante

$$4C_3H_5N_3O_9 \longrightarrow 6N_2 + 12CO_2 + 10H_2O + O_2$$

Esta reacción genera una gran cantidad de calor y muchos productos gaseosos. La rapidez de formación de estos gases, así como su rápida expansión, es lo que causa la explosión. *a*) ¿Cuál es la máxima cantidad de O_2 en gramos que se obtendrá a partir de 2.00×10^2 g de nitroglicerina? *b*) Calcule el porcentaje de rendimiento de esta reacción si se encuentra que la cantidad de O_2 producida fue de 6.55 g.

3.91 El óxido de titanio(IV) (TiO_2) es una sustancia blanca que se produce a partir de la reacción entre el ácido sulfúrico con el mineral ilmenita ($FeTiO_3$):

$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow TiO_2 + FeSO_4 + H_2O$$

Sus propiedades de opacidad y no toxicidad lo convierten en una sustancia idónea para pigmentos de plásticos y pinturas. En un proceso, 8.00×10^3 kg de $FeTiO_3$ produjeron 3.67×10^3 kg de TiO_2. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de la reacción?

3.92 El etileno (C_2H_4), un importante reactivo químico industrial, se puede preparar calentando hexano (C_6H_{14}) a 800°C:

$$C_6H_{14} \longrightarrow C_2H_4 + \text{otros productos}$$

Si el rendimiento de la producción de etileno es 42.5%, ¿qué masa de hexano se debe utilizar para producir 481 g de etileno?

3.93 Cuando se calienta, el litio reacciona con el nitrógeno para formar nitruro de litio:

$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

¿Cuál es el rendimiento teórico de Li_3N en gramos cuando 12.3 g de Li se calientan con 33.6 g de N_2? Si el rendimiento real de Li_3N es 5.89 g, ¿cuál es el porcentaje de rendimiento de la reacción?

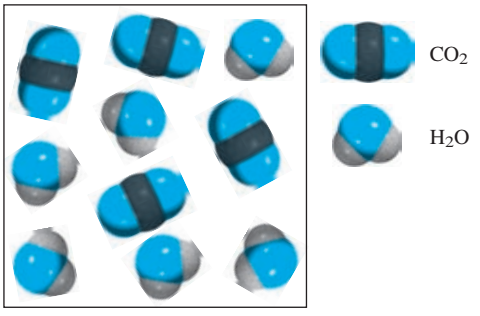
3.94 El dicloruro de diazufre (S_2Cl_2) se utiliza en la vulcanización del caucho, un proceso que impide que las moléculas del caucho se separen cuando éste se estira. Se prepara mediante el calentamiento del azufre en una atmósfera con cloro:

$$S_8(l) + 4Cl_2(g) \longrightarrow 4S_2Cl_2(l)$$

¿Cuál es el rendimiento teórico de S_2Cl_2 en gramos cuando 4.06 g de S_8 se calientan con 6.24 g de Cl_2? Si el rendimiento real de S_2Cl_2 es 6.55 g, ¿cuál es el porcentaje de rendimiento?

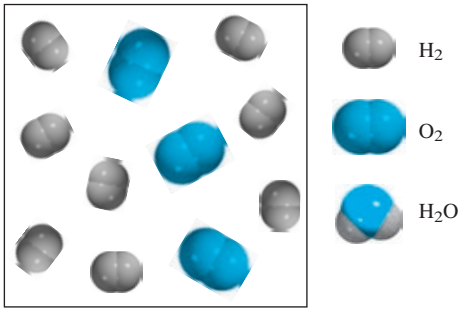
Problemas adicionales

3.95 El siguiente diagrama representa los productos (CO_2 y H_2O) formados después de la combustión de un hidrocarburo (un compuesto que contiene sólo átomos de C y H). Escriba una ecuación para la reacción. (*Sugerencia:* La masa molar del hidrocarburo es aproximadamente 30 g.)

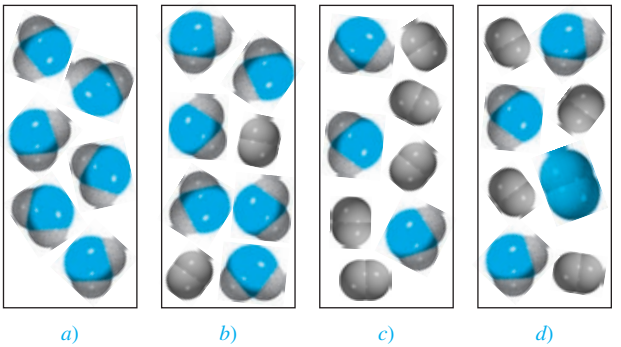


3.96 Considere la reacción del hidrógeno gaseoso con el oxígeno gaseoso:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$



Suponga que ocurre una reacción completa, ¿cuál de los siguientes diagramas representa las cantidades de reactivos y productos que se pueden recuperar una vez finalizada la reacción?



3.97 El ácido nítrico se produce industrialmente mediante el proceso de Ostwald, representado con las siguientes ecuaciones:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac) + HNO_2(ac)$$

¿Qué masa de NH_3 (en g) se debe utilizar para producir 1.00 tonelada de HNO_3 de acuerdo con el procedimiento anterior? Suponga un porcentaje de rendimiento del 80% en cada uno de los pasos (1 tonelada = 2 000 lb, 1 lb = 453.6 g).

3.98 Una muestra de un compuesto de Cl y O reacciona con un exceso de H_2 para formar 0.233 g de HCl y 0.403 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del compuesto.

3.99 La masa atómica de un elemento X es 33.42 uma. Una muestra de 27.22 g de X se combina con 84.10 g de otro elemento, Y, para formar un compuesto XY. Calcule la masa atómica de Y.

3.100 ¿Cuántos moles de O se necesitan para combinarse con 0.212 moles de C para formar: *a*) CO y *b*) CO_2?

3.101 Un investigador químico utilizó un espectrómetro de masas para estudiar los dos isótopos de un elemento. Después de un tiempo, registró cierto número de espectros de masas de dichos isótopos. Al hacer el análisis, observó que la relación entre la señal más alta (el isótopo más abundante) y la más baja (el isótopo menos abundante) se incrementaba gradualmente con el tiempo. Suponiendo que el espectrómetro de masas funciona normalmente, ¿cuál se podría pensar que fuera la causa de este cambio?

3.102 El sulfato de aluminio hidratado $[Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$ contiene 8.10% en masa de Al. Calcule x, es decir, el número de moléculas de agua asociadas a cada unidad de $Al_2(SO_4)_3$.

3.103 El gas mostaza ($C_4H_8Cl_2S$) es un gas venenoso que se utilizó durante la Primera Guerra Mundial y posteriormente se prohibió su uso. Causa la destrucción general de los tejidos corporales, resultado de la aparición de ampollas. No hay un antídoto efectivo contra éste. Calcule la composición porcentual en masa de los elementos del gas mostaza.

3.104 El quilate es la unidad de masa que utilizan los joyeros. Un quilate es exactamente igual a 200 mg. ¿Cuántos átomos de carbono están presentes en un diamante de 24 quilates?

3.105 Una barra de hierro pesó 664 g. Después de que la barra se deja a la intemperie durante un mes, exactamente una octava parte del hierro se ha convertido en herrumbre (Fe_2O_3). Calcule la masa final del hierro y de la herrumbre.

3.106 Cierto óxido metálico tiene la fórmula MO, en donde M representa al metal. Una muestra de 39.46 g del compuesto se calienta fuertemente bajo una atmósfera de hidrógeno para eliminar el oxígeno en forma de moléculas de agua. Al final quedan 31.70 g del metal. Si el O tiene una masa atómica de 16.00 uma, calcule la masa atómica de M e identifique el elemento.

3.107 Una muestra impura de zinc (Zn) se trata con un exceso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para formar sulfato de zinc ($ZnSO_4$) e hidrógeno molecular (H_2). *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) Si se obtienen 0.0764 g de H_2 a partir de 3.86 g de la muestra, calcule el porcentaje de pureza de la muestra. *c*) ¿Qué suposiciones debe hacer en el inciso *b*)?

3.108 Una de las reacciones que se llevan a cabo en un alto horno donde el mineral de hierro se convierte en hierro fundido, es

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Suponga que se obtienen 1.64×10^3 kg de Fe a partir de una muestra de 2.62×10^3 kg de Fe_2O_3. Suponiendo que la reacción llegue a completarse, ¿cuál es el porcentaje de pureza del Fe_2O_3 en la muestra original?

3.109 El dióxido de carbono (CO_2) es el compuesto gaseoso principal responsable del calentamiento del planeta (efecto invernadero). La combustión de los combustibles fósiles es la causa principal del incremento de la concentración de CO_2 en la atmósfera. El dióxido de carbono también es el producto final del metabolismo (vea el ejemplo 3.13). Utilizando la glucosa como ejemplo de un alimento, calcule la producción anual de CO_2 en gramos, suponiendo que cada persona consume 5.0×10^2 g de glucosa al día. La población mundial es de 6 500 millones y hay 365 días por año.

3.110 Los carbohidratos son compuestos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, en los que la relación entre el hidrógeno y el oxígeno es 2:1. Cierto carbohidrato contiene 40.0% en masa de carbono. Calcule la fórmula empírica y la fórmula molecular del compuesto si su masa molar aproximada es de 178 g.

3.111 ¿En dónde hay mayor cantidad de masa: en 0.72 g de O_2 o en 0.0011 moles de clorofila ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$)?

3.112 El análisis de un cloruro metálico XCl_3 mostró que contiene 67.2% en masa de Cl. Calcule la masa molar de X e identifique al elemento.

3.113 La hemoglobina ($C_{2952}H_{4664}N_{812}O_{832}S_8Fe_4$) es el transportador de oxígeno en la sangre. *a*) Calcule su masa molar. *b*) En promedio, un adulto tiene alrededor de 5.0 L de sangre. Cada mililitro de sangre contiene aproximadamente 5.0×10^9 eritrocitos, o células rojas de la sangre y cada una de estas células contiene alrededor de 2.8×10^8 moléculas de hemoglobina. Calcule la masa de moléculas de hemoglobina en gramos que tiene un adulto, en promedio.

3.114 La mioglobina almacena oxígeno para los procesos metabólicos en los músculos. Su análisis químico muestra que contiene 0.34% en masa de Fe. ¿Cuál es la masa molar de la mioglobina? (sólo hay un átomo de Fe por molécula).

3.115 Calcule el número de cationes y aniones en cada uno de los siguientes compuestos: *a*) 8.38 g de KBr, *b*) 5.40 g de Na_2SO_4, *c*) 7.45 g de $Ca_3(PO_4)_2$.

3.116 Una mezcla de NaBr y Na_2SO_4 contiene 29.96% de Na en masa. Calcule el porcentaje en masa de cada compuesto en la mezcla.

3.117 La aspirina o ácido acetilsalicílico se sintetiza mediante la reacción del ácido salicílico con el anhídrido acético:

$$\underset{\text{ácido salicílico}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{anhídrido acético}}{C_4H_6O_3} \longrightarrow \underset{\text{aspirina}}{C_9H_8O_4} + \underset{\text{ácido acético}}{C_2H_4O_2}$$

a) ¿Cuánto ácido salicílico se necesita para producir 0.400 g de aspirina (aproximadamente el contenido de una tableta), en caso de que el anhídrido acético se presente en exceso? *b*) Calcule la cantidad de ácido salicílico necesaria si sólo 74.9% de ácido salicílico se convierte en aspirina. *c*) En un experimento, 9.26 g de ácido salicílico se hicieron reaccionar con 8.54 g de anhídrido acético. Calcule el rendimiento teórico de aspirina y el porcentaje de rendimiento si sólo se producen 10.9 g de aspirina.

3.118 Calcule la composición porcentual en masa de todos los elementos del fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$], principal constituyente de los huesos.

3.119 La lisina, un aminoácido esencial en el cuerpo humano, contiene C, H, O y N. En un experimento, la combustión completa de 2.175 g de lisina produjo 3.94 g de CO_2 y 1.89 g de H_2O. En un experimento diferente, 1.873 g de lisina produjeron 0.436 g de NH_3. *a*) Calcule la fórmula empírica de la lisina. *b*) La masa molar aproximada de la lisina es de 150 g. ¿Cuál es su fórmula molecular?

3.120 ¿Un gramo de moléculas de hidrógeno contiene la misma cantidad de átomos que 1 g de átomos de hidrógeno?

3.121 Algunas veces se ha descrito el número de Avogadro como un factor de conversión entre uma y gramos. Utilice el átomo de flúor (19.00 uma) como ejemplo para mostrar la relación entre la unidad de masa atómica y el gramo.

3.122 La abundancia natural de los dos isótopos estables del hidrógeno (hidrógeno y deuterio) es ^1_1H: 99.985% y ^2_1H: 0.015%. Suponga que el agua puede existir como H_2O y como D_2O. Calcule el número de moléculas de D_2O que están presentes exactamente en 400 mL de agua. (Densidad = 1.00 g/mL.)

3.123 En el espectrómetro de masas se examinó un compuesto que sólo contiene C, H y Cl. La señal de mayor masa corresponde a un ion de masa de 52 uma. La señal de la masa más abundante corresponde a un ion de masa de 50 uma y es casi tres veces más intensa que la señal de 52 uma. Deduzca una fórmula molecular razonable para el compuesto y explique la posición e intensidad de la masa de las señales mencionadas. (*Ayuda:* El cloro presenta isótopos con la siguiente relación de abundancia: $^{35}_{17}Cl$: 75.5%; $^{35}_{17}Cl$: 24.5%. Para el H, utilice ^1_1H, y para el C, utilice $^{12}_6C$.)

3.124 Se encontró que para la formación de monóxido de carbono, CO, 2.445 g de carbono se combinan con 3.257 g de oxígeno. ¿Cuál es la masa atómica del oxígeno, si la masa atómica del carbono es de 12.01 uma?

3.125 ¿Qué relación molar resultaría entre cloro molecular (Cl_2) y oxígeno molecular (O_2) a partir de la descomposición del compuesto Cl_2O_7 en los elementos que lo constituyen?

3.126 ¿Cuál de las siguientes sustancias contiene la mayor masa de cloro? *a*) 5.0 g de Cl_2, *b*) 60.0 g de $NaClO_3$, *c*) 0.10 moles de KCl, *d*) 30.0 g de $MgCl_2$, *e*) 0.50 moles de Cl_2.

3.127 Un compuesto de C, H y Cl contiene 55.0% de Cl en masa. Si 9.00 g del compuesto contienen 4.19×10^{23} átomos de H, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto?

3.128 El platino forma dos compuestos diferentes con el cloro. Uno de ellos contiene 26.7% en masa de Cl y el otro 42.1% en masa de Cl. Determine la fórmula empírica de cada uno de los dos compuestos.

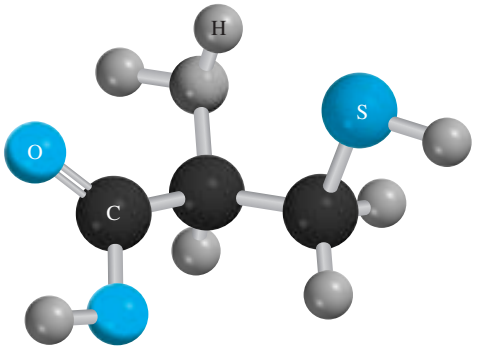
3.129 Al calentar 2.40 g del óxido del metal X (masa molar de X = 55.9 g/mol) con monóxido de carbono (CO) se obtiene el metal puro y dióxido de carbono. La masa del metal que se obtuvo fue de 1.68 g. A partir de estos datos, demuestre que la fórmula más sencilla del óxido es X_2O_3 y escriba una ecuación balanceada para la reacción.

3.130 Un compuesto X contiene 63.3% de manganeso (Mn) y 36.7% de O en masa. Cuando X se calienta, se desprende oxígeno gaseoso y se obtiene un nuevo compuesto Y que contiene 72.0% de Mn y 28.0% de O. *a*) Determine la fórmula empírica de X y de Y. *b*) Escriba una ecuación balanceada para la conversión de X a Y.

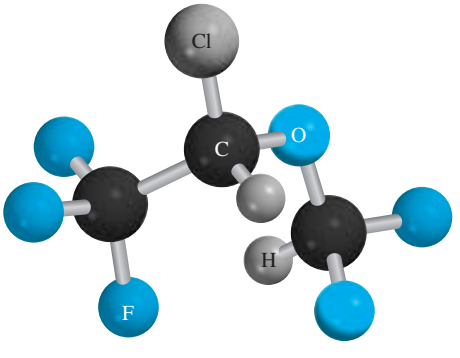
3.131 La fórmula del cloruro de bario hidratado es $BaCl_2 \cdot xH_2O$. Si 1.936 g del compuesto producen 1.864 g de $BaSO_4$ anhidro cuando se trata con ácido sulfúrico, calcule el valor de x.

3.132 Se ha calculado que durante la erupción del Monte Santa Elena (el 18 de mayo de 1980) se emitieron a la atmósfera alrededor de 4.0×10^5 toneladas de SO_2. Si todo el SO_2 se convirtiera en ácido sulfúrico, ¿cuántas toneladas de H_2SO_4 se producirían?

3.133 La cisteína, que se muestra aquí, es uno de los 20 aminoácidos que se encuentran en las proteínas humanas. Escriba su fórmula molecular y calcule su composición porcentual en masa.



3.134 El isoflurano, mostrado aquí, es un anestésico de inhalación común. Escriba su fórmula molecular y calcule su composición porcentual en masa.



3.135 Una mezcla de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ se calienta hasta que se elimina toda el agua. Si 5.020 g de la mezcla produjeron 2.988 g de las sales anhidras, ¿cuál es el porcentaje en masa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en la mezcla?

3.136 Cuando se calientan 0.273 g de Mg a altas temperaturas, en una atmósfera de nitrógeno (N_2), tiene lugar una reacción química. El producto de la reacción pesa 0.378 g. Calcule la fórmula empírica del compuesto que contiene Mg y N. Nombre dicho compuesto.

3.137 Una mezcla de metano (CH_4) y etano (C_2H_6), con una masa total de 13.43 g, se quema completamente en oxígeno. Si la masa total de CO_2 y H_2O que se produce es de 64.84 g, calcule la fracción de CH_4 en la mezcla.

3.138 La gasolina con plomo contiene un aditivo que funciona como "antidetonante". El análisis de este aditivo mostró que contiene carbono, hidrógeno y plomo (Pb) (de aquí el nombre de "gasolina con plomo"). Cuando se quemaron 51.36 g de este compuesto en un aparato como el que se muestra en la figura 3.6, se produjeron 55.90 g de CO_2 y 28.61 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del aditivo de la gasolina.

3.139 Debido a su efecto nocivo para la atmósfera, recientemente se reemplazó el compuesto de plomo descrito en el problema 3.138 por el metil *ter*-butil éter (un compuesto de C, H y O), que mejora la eficiencia de la gasolina. (A partir de 1999 también se suspendió el uso de este compuesto, ya que es un contaminante del agua potable.) Cuando se queman 12.1 g de este compuesto en un aparato como el que se muestra en la figura 3.6, se forman 30.2 g de CO_2 y 14.8 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de dicho compuesto?

3.140 Suponga que se tiene un cubo hecho de magnesio metálico (Mg), cuyos lados miden 1.0 cm. *a*) Calcule el número de átomos de Mg en el cubo. *b*) Los átomos tienen una forma esférica. En consecuencia, los átomos de Mg en dicho cubo no pueden llenar todo el espacio. Si sólo 74% del interior del cubo está ocupado por átomos de Mg, calcule el radio de un átomo de Mg, en picómetros. (La densidad del Mg es de 1.74 g/cm^3 y el volumen de una esfera de radio r es de $\frac{4}{3}\pi r^3$.)

3.141 Cierta muestra de carbón contiene 1.6% en masa de azufre. Cuando se quema el carbón, el azufre se convierte en dióxido de azufre. Para evitar la contaminación del aire, el dióxido de azufre se trata con óxido de calcio (CaO) para formar sulfito de calcio ($CaSO_3$). Calcule la masa de CaO (en kilogramos) que necesita diariamente una planta de energía que utiliza 6.60×10^6 kg de carbón al día.

3.142 El aire es una mezcla de muchos gases. Sin embargo, para calcular su "masa molar" sólo necesitamos considerar a sus tres componentes principales: nitrógeno, oxígeno y argón. Si consideramos que un mol de aire a nivel del mar está formado por 78.08% de nitrógeno, 20.95% de oxígeno y 0.97% de argón, ¿cuál es la masa molar del aire?

3.143 La longitud de los lados de un dado es de 1.5 cm. *a*) ¿Cuál es el volumen de un mol de dados? *b*) Suponiendo que un mol de dados se puede empacar de tal forma que hagan contacto unos con otros, formando pilas de capas que cubran totalmente la superficie terrestre, calcule la altura, en metros, del espesor de la capa. [El radio (r) terrestre es de 6 371 km y el área de una esfera es de $4\pi r^2$.]

3.144 El siguiente método es una forma rudimentaria pero efectiva para calcular *la magnitud* del número de Avogadro utilizando ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$). Cuando se agrega ácido esteárico al agua, sus moléculas se quedan en la superficie y forman una monocapa, es decir, la capa tiene sólo una molécula de espesor. El área medida de la sec-

ción transversal de cada molécula de ácido esteárico es de 0.21 nm^2. En un experimento se encontró que se necesitaron 1.4×10^{-4} g de ácido esteárico para formar la monocapa sobre el agua, en un recipiente de 20 cm de diámetro. Con base en estas mediciones, ¿cuál es el número de Avogadro? (el área de un círculo de radio r es πr^2).

3.145 El octano (C_8H_{18}) es uno de los componentes de la gasolina. Su combustión completa produce CO_2 y H_2O. La combustión incompleta produce CO y H_2O, lo que no sólo reduce la eficiencia del motor que utiliza el combustible, sino que también es tóxico. En cierta prueba, se quemó 1.000 galón de octano en un motor. La masa total de CO, CO_2 y H_2O que se produjo fue de 11.53 kg. Calcule la eficiencia del proceso, es decir, calcule la fracción de octano que se convierte en CO_2. La densidad del octano es de 2.650 kg/galón.

3.146 Industrialmente, el hidrógeno gaseoso se prepara por la reacción del propano gaseoso (C_3H_8) con vapor a una temperatura alrededor de 400°C. Los productos son monóxido de carbono (CO) e hidrógeno gaseoso (H_2). *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) ¿Cuántos kilogramos de H_2 se pueden obtener a partir de 2.84×10^3 kg de propano?

3.147 Una reacción que tiene 90% de rendimiento se puede considerar como un experimento exitoso. Sin embargo, en la síntesis de moléculas complejas como la clorofila y muchos fármacos anticancerígenos, muchas veces un químico tiene que realizar síntesis de múltiples etapas. ¿Cuál será el porcentaje de rendimiento de una síntesis de ese tipo, si se trata de una reacción de 30 etapas con 90% de rendimiento en cada una de ellas?

3.148 Identifique lo erróneo o ambiguo en cada una de las siguientes expresiones.

a) NH_4NO_2 es el reactivo limitante en la reacción

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

b) Los reactivos limitantes en la reacción mostrada aquí son NH_3 y NaCl.

$$NH_3(ac) + NaCl(ac) + H_2CO_3(ac) \longrightarrow NaHCO_3(ac) + NH_4Cl(ac)$$

Problemas especiales

3.149 *a*) Para moléculas con masas moleculares pequeñas la espectrometría de masas se puede utilizar para identificar sus fórmulas. Para ilustrar este punto, identifique la molécula que tal vez sea responsable de la observación de una señal en un espectro de masas en: 16 uma, 17 uma, 18 uma y 64 uma. *b*) Observe que hay (entre otras) dos moléculas que quizá den origen a una señal en 44 uma, digamos, C_3H_8 y CO_2. En tales casos, un químico quizá trate de buscar otras señales generadas cuando las moléculas se fragmenten en el espectrómetro. Por ejemplo, si un químico ve una señal en 44 uma y otra en 15 uma, ¿qué molécula estará produciendo la señal 44 uma? ¿Por qué? *c*) Mediante las siguientes masas atómicas precisas ^1H (1.00797 uma), ^{12}C (12.00000 uma), y ^{16}O (15.99491 uma), ¿con cuánta precisión deben medirse las masas de C_3H_8 y CO_2 para poder distinguirlas entre sí?

3.150 La potasa es todo mineral de potasio que se utiliza por su contenido de potasio. La mayoría de la potasa producida en Estados Unidos se convierte en fertilizante. Las principales fuentes de potasa son el cloruro de potasio (KCl) y el sulfato de potasio (K_2SO_4). La producción de potasa muchas veces se reporta como óxido de potasio (K_2O) equivalente a la cantidad de K_2O que puede obtenerse a partir de un mineral determinado. *a*) Si el KCl cuesta 0.55 dólares por kg, ¿a qué precio (dólar por kg) debe venderse el K_2SO_4 para proporcionar la misma cantidad de potasio por dólar? *b*) ¿Qué masa (en kg) de K_2O contiene el mismo número de moles de átomos de K que 1.00 kg de KCl?

3.151 Una muestra de magnesio de 21.496 g entra en combustión con el aire para formar óxido de magnesio y nitruro de magnesio. Cuando los productos se tratan con agua, se generan 2.813 g de amoniaco gaseoso. Calcule las cantidades formadas de nitruro de magnesio y óxido de magnesio.

3.152 Cierto metal M forma un bromuro que contiene 53.79% de Br en masa. ¿Cuál es la fórmula química del compuesto?

3.153 Una muestra de hierro que pesa 15.0 g se calentó con clorato de potasio ($KClO_3$) en un contenedor al vacío. El oxígeno generado por la descomposición del $KClO_3$ convirtió una parte del Fe en Fe_2O_3. Si la masa combinada de Fe y Fe_2O_3 fue de 17.9 g, calcule la masa de Fe_2O_3 formada y la masa de $KClO_3$ que se descompuso.

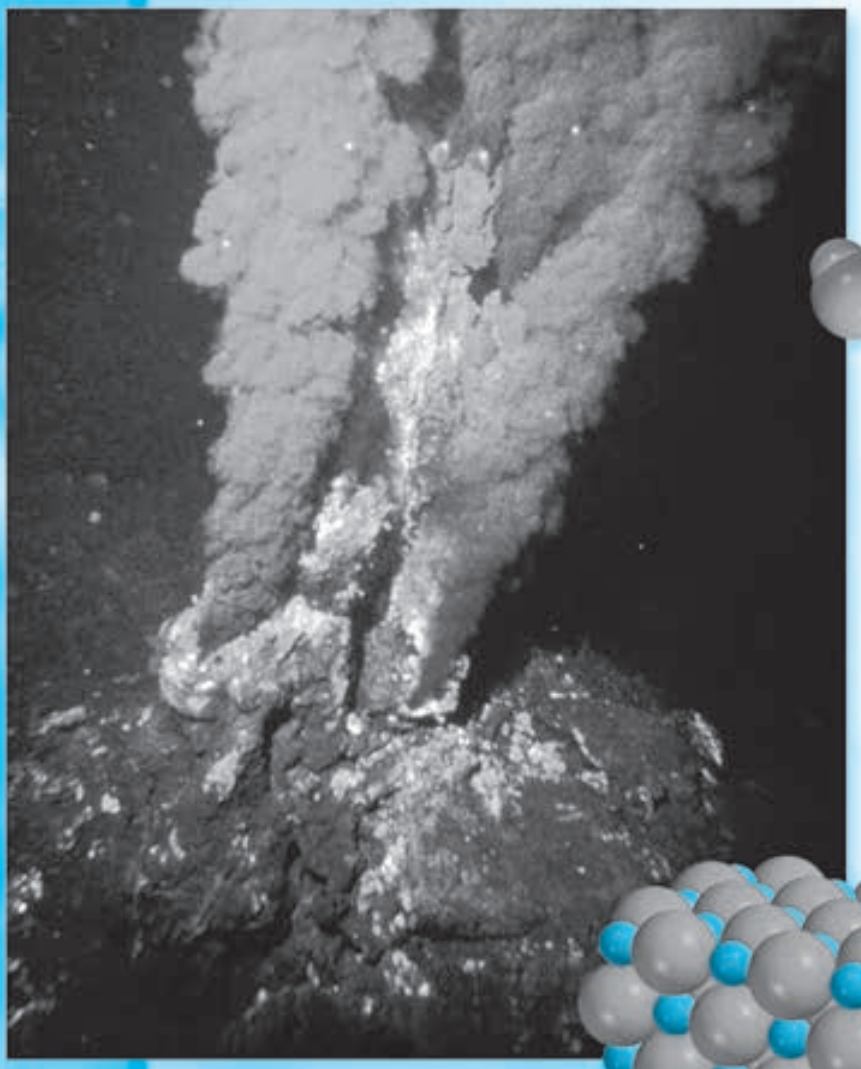
3.154 Una muestra que contiene NaCl, Na_2SO_4 y $NaNO_3$ da el siguiente análisis elemental: Na: 32.08%; O: 36.01%; Cl: 19.51%. Calcule el porcentaje de masa de cada compuesto en la muestra.

3.155 Una muestra de 10.00 g de sodio reacciona con oxígeno para formar 13.83 g de óxido de sodio (Na_2O) y peróxido de sodio (Na_2O_2). Calcule la composición porcentual de la mezcla.

Respuestas a los ejercicios de práctica

3.1 10.81 uma. **3.2** 3.59 moles. **3.3** 2.57×10^3 g. **3.4** 8.49×10^{21} átomos de K. **3.5** 32.04 uma. **3.6** 1.66 moles. **3.7** 5.81×10^{24} átomos de H. **3.8** H: 2.055%; S: 32.69%; O: 65.25%. **3.9** $KMnO_4$ (permanganato de potasio). **3.10** 196 g. **3.11** B_2H_6. **3.12** $Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$ **3.13** 235 g. **3.14** 0.769 g. **3.15** *a*) 234 g, *b*) 234 g. **3.16** *a*) 863 g, *b*) 93.0%.

Reacciones en disolución acuosa



Fumarola negra que se forma cuando el agua sobrecalentada, rica en minerales, emana del suelo marino a través de la lava de un volcán oceánico. El sulfuro de hidrógeno presente convierte los metales en sulfuros metálicos insolubles. Los modelos muestran el sulfuro de hidrógeno, iones metálicos y un sulfuro metálico.

4

4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas

Una ***disolución*** es una *mezcla homogénea de dos o más sustancias*. El ***soluto*** es *la sustancia presente en menor cantidad*, y el ***disolvente*** es *la sustancia que está en mayor cantidad*. Una disolución puede ser gaseosa (como el aire), sólida (como una aleación) o líquida (agua de mar, por ejemplo). En esta sección analizaremos únicamente las ***disoluciones acuosas***, en las que *el soluto inicialmente es un líquido o un sólido y el disolvente es agua*.

Propiedades electrolíticas

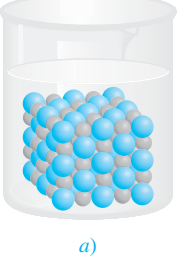
El agua de drenaje conduce electricidad porque contiene muchos iones disueltos.

Todos los solutos que se disuelven en agua se agrupan en dos categorías: electrólitos y no electrólitos. Un ***electrólito*** es *una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la electricidad*. Un ***no electrólito*** *no conduce la corriente eléctrica cuando se disuelve en agua*. La figura 4.1 muestra un método sencillo y directo para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. Un par de electrodos inertes (de cobre o de platino) se sumerge en un vaso con agua. Para que el foco encienda, la corriente eléctrica debe fluir de un electrodo al otro, para cerrar así el circuito. El agua pura es un conductor deficiente de la electricidad; sin embargo, al añadirle una pequeña cantidad de cloruro de sodio (NaCl), el foco enciende tan pronto como la sal se disuelve en el agua. El NaCl sólido es un compuesto iónico que al disolverse en agua se disocia en iones Na^+ y Cl^-. Los iones Na^+ se dirigen hacia el electrodo negativo y los iones Cl^- hacia el electrodo positivo. Este movimiento establece una corriente eléctrica que equivale al flujo de electrones a través de un alambre metálico. Como la disolución de NaCl conduce la electricidad, se dice que el NaCl es un electrólito. El agua pura contiene muy pocos iones, por lo que no puede conducir la electricidad.

Al comparar la brillantez del foco para las mismas cantidades molares de las sustancias disueltas, podemos distinguir entre electrólitos fuertes y débiles. Una característica de los electrólitos fuertes es que en disolución se supone que el soluto se disocia 100% en sus iones. (Se entiende por *disociación* la separación del compuesto en cationes y aniones.) Por tanto, la disociación del cloruro de sodio en agua se puede representar como

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Esta ecuación señala que todo el cloruro de sodio que entra a la disolución termina como iones Na^+ y Cl^-; no existen unidades de NaCl no disociadas en la disolución.



a)

b)

c)

Figura 4.1 Configuración para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. La capacidad de una disolución para conducir la electricidad depende del número de iones que contenga. *a*) Una disolución de un no electrólito no contiene iones, por tanto el foco no enciende. *b*) Una disolución de un electrólito débil contiene un pequeño número de iones, y el foco enciende tenuemente. *c*) Una disolución de un electrólito fuerte contiene un gran número de iones, en consecuencia el foco enciende con gran intensidad. Las cantidades molares de los solutos disueltos son iguales en los tres casos.

TABLA 4.1 Clasificación de solutos en disolución acuosa

Electrólito fuerte	Electrólito débil	No electrólito
HCl	CH_3COOH	$(NH_2)_2CO$ (urea)
HNO_3	HF	CH_3OH (metanol)
$HClO_4$	HNO_2	C_2H_5OH (etanol)
H_2SO_4*	NH_3	$C_6H_{12}O_6$ (glucosa)
NaOH	H_2O†	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa)
$Ba(OH)_2$		
Compuestos iónicos		

* H_2SO_4 tiene dos iones H^+ ionizables.
† El agua pura es un electrólito extremadamente débil.

En la tabla 4.1 se muestran ejemplos de electrólitos fuertes, electrólitos débiles y no electrólitos. Los compuestos iónicos como el cloruro de sodio, yoduro de potasio (KI) y nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$], son electrólitos fuertes. Es interesante observar que los líquidos del cuerpo humano contienen muchos electrólitos fuertes y débiles.

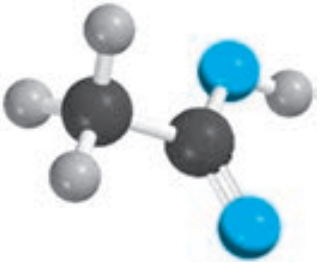
El agua es un disolvente de compuestos iónicos muy eficaz. Aunque el agua es una molécula eléctricamente neutra, tiene una región positiva (los átomos de H) y otra negativa (el átomo de O). Estas regiones se denominan "polos" positivo y negativo, por lo que es un disolvente *polar*. Cuando un compuesto iónico como el cloruro de sodio se disuelve en agua, se destruye la red tridimensional de iones del sodio. Los iones Na^+ y Cl^- se separan mediante la ***hidratación***, *proceso en el que un ion se ve rodeado por moléculas de agua acomodadas de manera específica*. Cada ion Na^+ se rodea de varias moléculas de agua con su polo negativo orientado hacia el catión. De igual manera, cada ion Cl^- está rodeado por varias moléculas de agua con su polo positivo orientado hacia este anión (figura 4.2). La hidratación ayuda a estabilizar los iones en disolución y evita que los cationes se combinen con los aniones.

Los ácidos y las bases también son electrólitos. Algunos ácidos, como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido nítrico (HNO_3), son electrólitos fuertes. Se supone que estos ácidos se ionizan completamente en agua. Por ejemplo, cuando el cloruro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua, forma iones H^+ y Cl^- hidratados:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

En otras palabras, *todas* las moléculas de HCl disueltas se separan en iones H^+ y Cl^- hidratados. Así, cuando escribimos HCl(*ac*), entendemos que es una disolución que únicamente tiene iones $H^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$ y que no hay moléculas de HCl hidratadas. Por otro lado, ciertos ácidos como el ácido acético (CH_3COOH), que le confiere el sabor al vinagre, no se ionizan por completo, es decir, son electrólitos débiles. La ionización del ácido acético la representamos como

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$



CH_3COOH

Figura 4.2 Hidratación de los iones Na^+ y Cl^-.

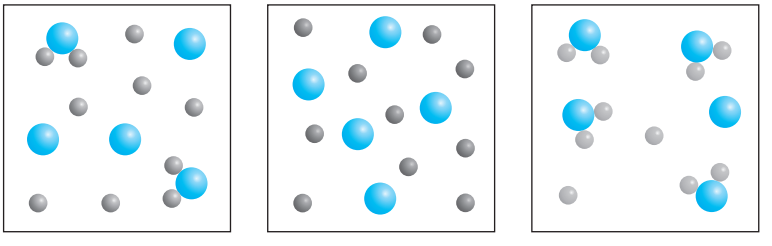
donde CH_3COO^- es el ion acetato. El término *ionización* lo utilizamos para describir la separación de ácidos y bases en iones. Cuando escribimos la fórmula del ácido acético como CH_3COOH, indicamos que el protón ionizable está en el grupo COOH.

La ionización del ácido acético se escribe con doble flecha para indicar que la ***reacción*** es ***reversible***, es decir, *la reacción puede suceder en ambos sentidos*. Inicialmente, varias moléculas de CH_3COOH se separan en iones CH_3COO^- y H^+. Con el tiempo, algunos iones CH_3COO^- y H^+ vuelven a combinarse para formar moléculas de CH_3COOH. Finalmente, se llega a un estado en el que las moléculas de ácido se ionizan con la misma rapidez con la que vuelven a combinarse los iones. A este estado químico, en el que no se observa cambio neto alguno (aunque a nivel molecular continúa la actividad) se le llama *equilibrio químico*. El ácido acético es, entonces, un electrólito débil porque su ionización en agua es incompleta. En contraste, en una disolución de ácido clorhídrico los iones H^+ y Cl^- no tienden a volver a combinarse para formar HCl molecular. Por tanto, se utiliza una sola flecha para indicar que su ionización es completa.

Existen diferentes tipos de equilibrio químico. En el capítulo 10 estudiaremos de nuevo este importante tema.

Revisión de conceptos

Los diagramas siguientes muestran tres compuestos disueltos en agua: *a*) AB_2, *b*) AC_2 y *c*) AD_2. ¿Cuál es el electrólito más fuerte y cuál el más débil? (Por simplicidad, las moléculas de agua no se muestran.)



a) *b*) *c*)

4.2 Reacciones de precipitación

La ***reacción de precipitación*** es un tipo común de reacción en disolución acuosa que *se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado*. Un ***precipitado*** es un *sólido insoluble que se separa de la disolución*. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos. Por ejemplo, cuando se agrega una disolución acuosa de nitrato de plomo [$Pb(NO_3)_2$] a una disolución acuosa de yoduro de potasio (KI), se forma un precipitado amarillo de yoduro de plomo (PbI_2):

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2KI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2KNO_3(ac)$$

El nitrato de potasio queda en disolución. La figura 4.3 muestra el progreso de esta reacción.

La reacción anterior es un ejemplo de una ***reacción de metátesis*** (también se denomina reacción de doble desplazamiento), *una reacción que implica el intercambio de partes entre dos compuestos*. (En este caso, los cationes en los dos compuestos intercambian aniones, de manera que Pb^{2+} termina con el I^- como PbI_2 y K^+ termina con NO_3^- como KNO_3.) Como veremos más adelante, las reacciones de precipitación analizadas en este capítulo son ejemplos de reacciones de metátesis.

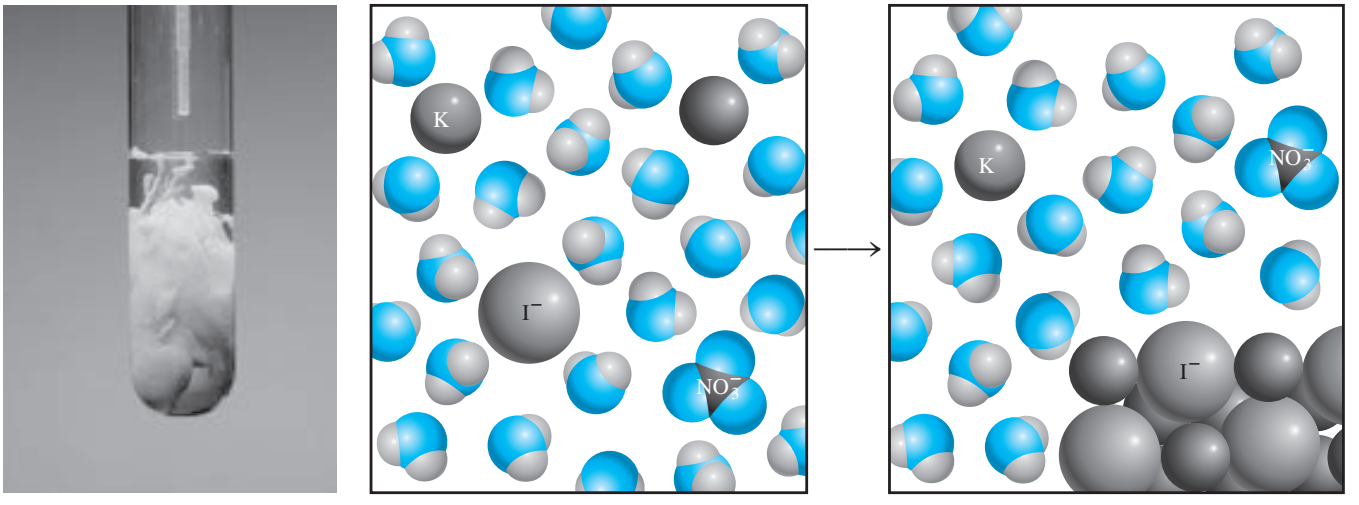


Figura 4.3 Formación de precipitado amarillo de PbI_2 al agregar una disolución de $Pb(NO_3)_2$ a una disolución de KI.

Solubilidad

¿Cómo podemos predecir la formación de un precipitado cuando se añade un compuesto a una disolución o cuando se mezclan dos disoluciones? Esto depende de la ***solubilidad*** del soluto, que se define como *la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica*. Los químicos describen a las sustancias como solubles, ligeramente solubles o insolubles en términos cualitativos. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua. Si no es así, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. Aunque todos los compuestos iónicos son electrólitos fuertes, no todos tienen la misma solubilidad.

En la tabla 4.2 se clasifican algunos compuestos iónicos como solubles o insolubles. Sin embargo, conviene recordar que aun los compuestos insolubles se disuelven en cierto grado. En la figura 4.4 se muestran varios precipitados.

TABLA 4.2 Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua a 25°C

Compuestos solubles	Excepciones
Compuestos que contienen iones de metales alcalinos (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) y el ion amonio (NH_4^+)	
Nitratos (NO_3^-), bicarbonatos (HCO_3^-) y cloratos (ClO_3^-)	
Halogenuros (Cl^-, Br^-, I^-)	Halogenuros de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Sulfatos (SO_4^{2-})	Sulfatos de Ag^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos insolubles	**Excepciones**
Carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-}) y sulfuros (S^{2-})	Compuestos que contienen iones de metales alcalinos y el ion amonio
Hidróxidos (OH^-)	Compuestos que contienen iones de metales alcalinos y el ion Ba^{2+}

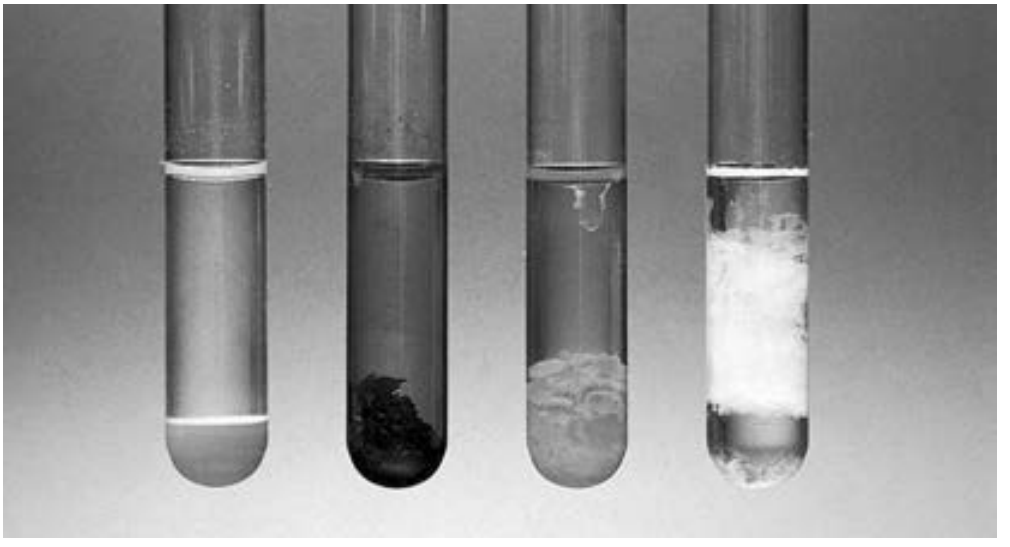


Figura 4.4 Aparición de algunos precipitados. De izquierda a derecha: CdS, PbS, $Ni(OH)_2$ y $Al(OH)_3$.

En el ejemplo 4.1 se aplican las reglas de solubilidad descritas en la tabla 4.2.

EJEMPLO 4.1

Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles: *a*) sulfato de plata (Ag_2SO_4), *b*) carbonato de calcio ($CaCO_3$), *c*) fosfato de sodio (Na_3PO_4).

Estrategia Aunque no es necesario memorizar las solubilidades de los compuestos, debe tener presentes las siguientes reglas útiles: todos los compuestos iónicos que contienen cationes de metales alcalinos, el ion amonio y los iones nitrato, bicarbonato y clorato son solubles. Para otros compuestos será necesario recurrir a la tabla 4.2.

Solución *a*) De acuerdo con la tabla 4.2, el Ag_2SO_4 es insoluble.
b) Éste es un carbonato y el Ca es un metal del grupo 2A; por tanto, el $CaCO_3$ es insoluble.
c) El sodio es un metal alcalino (grupo 1A), por tanto el Na_3PO_4 es soluble.

Problemas similares: 4.19, 4.20.

Ejercicio de práctica Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles; *a*) CuS, *b*) $Ca(OH)_2$, *c*) $Zn(NO_3)_2$.

Ecuaciones moleculares, ecuaciones iónicas y ecuaciones iónicas netas

La ecuación que describe la precipitación del yoduro de plomo(II), al inicio de esta sección, se denomina ***ecuación molecular*** porque *las fórmulas de los compuestos están escritas como si todas las especies existieran como moléculas o entidades completas.* Una ecuación molecular es útil porque aclara la identidad de los reactivos [es decir, nitrato de plomo(II) y yoduro de potasio]. Si quisiéramos llevar a cabo esta reacción en el laboratorio, ésta es la ecuación molecular que deberíamos utilizar. Sin embargo, una ecuación molecular no describe con exactitud lo que en realidad está sucediendo en la disolución.

Como se señaló antes, cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, se separan por completo en los cationes y aniones que los componen. Por ello, para que las ecuaciones se apeguen más a la realidad, deberán indicar la disociación de los compuestos iónicos en sus iones. Así, en la reacción entre yoduro de potasio y nitrato de plomo(II) escribiríamos:

$$Pb^{2+}(ac) + 2NO_3^-(ac) + 2K^+(ac) + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2K^+(ac) + 2NO_3^-(ac)$$

Esta ecuación ejemplifica una ***ecuación iónica***, en la que se *muestran las especies disueltas como iones libres*. Para saber si se puede formar un precipitado a partir de esta disolución, primero combinamos el catión y el anión de los diferentes compuestos; es decir, PbI_2 y KNO_3. De acuerdo con la tabla 4.2, PbI_2 es un compuesto insoluble y KNO_3 es soluble. Por tanto, el KNO_3 disuelto permanece en disolución al separarse los iones K^+ y NO_3^-, los cuales se denominan ***iones espectadores***, o *iones que no participan en la reacción global*. Debido a que los iones espectadores aparecen en ambos lados de una ecuación, se pueden eliminar de la ecuación iónica

$$Pb^{2+}(ac) + \cancel{2NO_3^-(ac)} + \cancel{2K^+(ac)} + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + \cancel{2K^+(ac)} + \cancel{2NO_3^-(ac)}$$

Por último, escribimos la ***ecuación iónica neta***, que *sólo muestra las especies que realmente participan en la reacción*:

$$Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s)$$

En otro ejemplo, observamos que cuando se agrega una disolución acuosa de cloruro de bario ($BaCl_2$) a una disolución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), se forma un precipitado blanco (figura 4.5). Si se analiza como una reacción de metátesis, los productos son $BaSO_4$ y NaCl. En la tabla 4.2 observamos que sólo el $BaSO_4$ es insoluble, por tanto escribimos la ecuación molecular para esta reacción así

$$BaCl_2(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2NaCl(ac)$$

La ecuación iónica para la reacción es

$$Ba^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac) + 2Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2Na^+(ac) + 2Cl^-(ac)$$

Al cancelar los iones espectadores (Na^+ y Cl^-) en ambos lados de la ecuación, obtenemos la ecuación iónica neta

$$Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s)$$

Los siguientes cuatro pasos resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas y ecuaciones iónicas netas:

1. Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción, mediante las fórmulas correctas para los compuestos iónicos de reactivos y productos. Con base en la tabla 4.2, decida cuál de los productos es insoluble y por tanto aparecerá como un precipitado.
2. Escriba la ecuación iónica de la reacción. El compuesto que no aparece como precipitado debe presentarse como iones libres.
3. Identifique y cancele los iones espectadores en ambos lados de la ecuación para escribir la ecuación iónica neta de la reacción.
4. Verifique que las cargas y número de átomos estén balanceados en la ecuación iónica neta.

Estos pasos se aplican en el ejemplo 4.2.

Figura 4.5 Formación del precipitado de $BaSO_4$.

EJEMPLO 4.2

Prediga lo que sucede cuando una disolución de fosfato de potasio (K_3PO_4) se mezcla con una disolución de nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$]. Escriba una ecuación iónica neta para la reacción.

(*continúa*)

Precipitado formado por la reacción entre $K_3PO_4(ac)$ y $Ca(NO_3)_2(ac)$.

Estrategia Es aconsejable escribir primero la ecuación sin balancear, de acuerdo con la información proporcionada

$$K_3PO_4(ac) + Ca(NO_3)_2(ac) \longrightarrow ?$$

¿Qué sucede cuando los compuestos iónicos se disuelven en el agua? ¿Qué iones se forman a partir de la disociación de K_3PO_4 y $Ca(NO_3)_2$? ¿Qué sucede cuando los cationes se encuentran con los aniones en disolución?

Solución En disolución, el K_3PO_4 se disocia en iones K^+ y PO_4^{3-} y el $Ca(NO_3)_2$ se disocia en iones Ca^{2+} y NO_3^-. De acuerdo con la tabla 4.2, los iones de calcio (Ca^{2+}) y los iones fosfato PO_4^{3-} formarán un compuesto insoluble, el fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$], en tanto que el otro producto, KNO_3, es soluble y permanece en disolución. Por tanto, es una reacción de precipitación. Seguiremos paso a paso el procedimiento que se acaba de describir.

Paso 1: La ecuación molecular balanceada para esta reacción es

$$2K_2PO_4(ac) + 3Ca(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6KNO_3(ac)$$

Paso 2: Para escribir la ecuación iónica, los compuestos solubles se muestran como iones disociados:

$$6K^+(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) + 3Ca^{2+}(ac) + 6NO_3^-(ac) \longrightarrow 6K^+(ac) + 6NO_3^-(ac) + Ca_3(PO_4)_2(s)$$

Paso 3: Al cancelar los iones espectadores (K^+ y NO_3^-) en cada lado de la ecuación, obtenemos la ecuación iónica neta:

$$3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$$

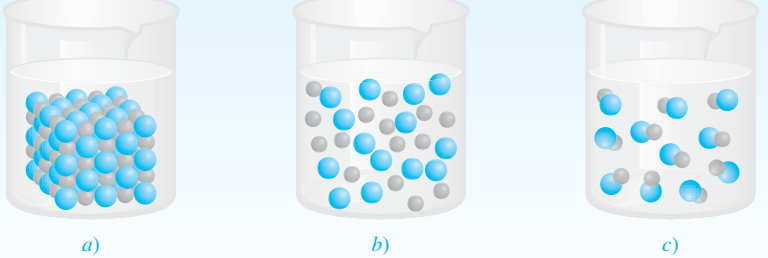
Paso 4: Observe que debido a que primero balanceamos la ecuación molecular, la ecuación iónica neta queda balanceada en términos del número de átomos en ambos lados de la ecuación, y la cantidad de cargas positivas (+6) y negativas (−6) en el lado izquierdo es la misma.

Problemas similares: 4.21, 4.22.

Ejercicio de práctica Prediga el precipitado que se forma al mezclar una disolución de $Al(NO_3)_3$ con una disolución NaOH. Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los diagramas siguientes describe fielmente la reacción entre $Ca(NO_3)_2(ac)$ y $Na_2CO_3(ac)$? Por simplicidad, sólo se muestran los iones Ca^{2+} (gris) y CO_3^{2-} (color).



a) *b)* *c)*

En la sección Química en acción de la página siguiente, se estudian algunos problemas prácticos relacionados con las reacciones de precipitación.

QUÍMICA *en acción*

Una reacción de precipitación indeseable

La piedra caliza ($CaCO_3$) y la dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), dispersas en la superficie de la Tierra, con frecuencia ingresan a los mantos acuíferos. De acuerdo con la tabla 4.2, el carbonato de calcio es insoluble en agua. No obstante, en presencia del dióxido de carbono disuelto (de la atmósfera), el carbonato de calcio se convierte en bicarbonato de calcio soluble [$Ca(HCO_3)_2$]:

$$CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac)$$

donde HCO_3^- es el ion bicarbonato.

El agua que contiene iones Ca^{2+}, Mg^{2+}, o ambos, se conoce como *agua dura*, y el agua que carece de estos iones se denomina *agua blanda*. El agua dura no es adecuada para usos domésticos ni industriales.

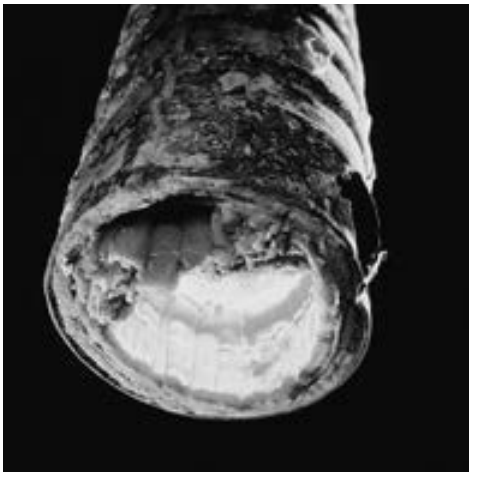
Cuando el agua que contiene iones de Ca^{2+} y HCO_3^- se calienta o se lleva a ebullición, la reacción de disolución se invierte para producir el precipitado $CaCO_3$

$$Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(l)$$

y se libera dióxido de carbono gaseoso:

$$CO_2(ac) \longrightarrow CO_2(g)$$

El carbonato de calcio sólido que se forma de esta manera es el principal componente de los depósitos que se acumulan en los calentadores de agua, tuberías y cafeteras. Una delgada capa de depósito reduce la transferencia de calor y la eficacia y durabilidad de los calentadores de agua, tuberías y aparatos. En las tuberías domésticas de agua caliente el flujo del agua se puede restringir o bloquear por completo. Un método sencillo que los plomeros utilizan para remover estos depósitos es agregar una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, el cual reacciona con el $CaCO_3$ (y por tanto disuelve):



Los depósitos de los calentadores casi obstruyen por completo esta tubería de agua caliente. Estos depósitos están compuestos en su mayor parte por $CaCO_3$ y un poco de $MgCO_3$.

$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

De esta forma, $CaCO_3$ se convierte en $CaCl_2$ soluble.

4.3 Reacciones ácido-base

Los ácidos y las bases son tan comunes como la aspirina y la leche de magnesia, aunque mucha gente desconozca sus nombres químicos: ácido acetilsalicílico (aspirina) e hidróxido de magnesio (leche de magnesia). Además de ser la base de muchos productos medicinales y domésticos, la química de ácidos y bases es importante en los procesos industriales y es fundamental en los sistemas biológicos. Antes de estudiar las reacciones ácido-base, necesitamos conocer las propiedades de los ácidos y de las bases.

Propiedades generales de ácidos y bases

En el capítulo 2 definimos a los ácidos como sustancias que se ionizan en agua para formar iones H^+ y a las bases como sustancias que se ionizan en agua para formar iones OH^-. El quí-

Figura 4.6 Un pedazo de tiza para pizarrón, compuesta principalmente por $CaCO_3$, reacciona con ácido clorhídrico.

mico sueco Svante Arrhenius[1] formuló estas definiciones a finales del siglo XIX para clasificar a las sustancias cuyas propiedades en disolución acuosa eran bien conocidas.

Ácidos

- Los ácidos tienen sabor agrio; por ejemplo, el vinagre debe su sabor al ácido acético, y los limones y otros frutos cítricos contienen ácido cítrico.
- Los ácidos ocasionan cambios de color en los pigmentos vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de azul a rojo.
- Los ácidos reaccionan con algunos metales, como zinc, magnesio o hierro para producir hidrógeno gaseoso. Una reacción típica es la que sucede entre el ácido clorhídrico y el magnesio:

$$2HCl(ac) + Mg(s) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2(g)$$

- Los ácidos reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos, como Na_2CO_3, $CaCO_3$ y $NaHCO_3$, para formar dióxido de carbono gaseoso (figura 4.6). Por ejemplo,

$$2HCl(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$HCl(ac) + NaHCO_3(s) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

- Las disoluciones acuosas de los ácidos conducen la electricidad.

Bases

- Tienen sabor amargo.
- Se sienten resbaladizas; por ejemplo, los jabones, que contienen bases, muestran esta propiedad.
- Producen cambios de color en los colorantes vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de rojo a azul.
- Las disoluciones acuosas de las bases conducen la electricidad.

Ácidos y bases de Brønsted

Las definiciones de Arrhenius de ácidos y bases son limitadas en el sentido de que sólo se aplican a disoluciones acuosas. En 1932, el químico danés Johannes Brønsted[2] propuso una definición más amplia de ácidos y bases que no requiere que estén en disolución acuosa. Un ***ácido de Brønsted*** es *un donador de protones*, y una ***base de Brønsted*** es *un aceptor de protones*. Observe que las definiciones de Brønsted no requieren ácidos y bases para estar en disolución acuosa.

El ácido clorhídrico es un ácido de Brønsted puesto que dona un protón al agua:

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Observe que el ion H^+ es un átomo de hidrógeno que perdió su electrón, es decir, sólo es un protón. El tamaño de un protón es alrededor de 10^{-15} m, en tanto que el diámetro de un átomo o ion promedio es de 10^{-10} m. Con un tamaño tan pequeño, esta partícula cargada no puede existir como una entidad aislada en una disolución acuosa debido a su fuerte atracción por el polo

[1] Svante August Arrhenius (1859-1927). Químico sueco. Arrhenius hizo importantes contribuciones al estudio de la cinética química y de disoluciones de electrólitos. También especuló acerca de que la vida en la Tierra llegó de otros planetas, teoría que hoy se conoce como *panspermia*. Arrhenius recibió el premio Nobel de Química en 1903.

[2] Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico danés. Además de su teoría de ácidos y bases, Brønsted trabajó en termodinámica y en la separación de los isótopos de mercurio. En algunos textos, los ácidos y bases de Brønsted se denominan ácidos y bases Brønsted-Lowry. Thomas Martin Lowry (1874-1936) fue un químico inglés. Brønsted y Lowry desarrollaron de manera independiente la misma teoría relativa a los ácidos y bases en 1923.

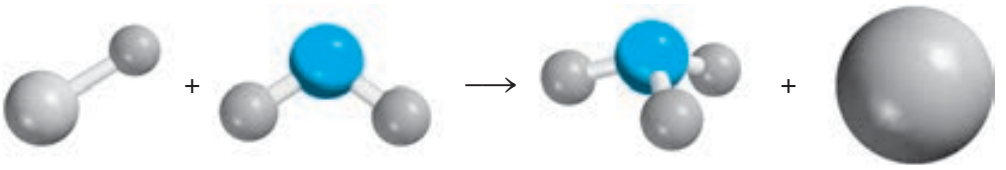


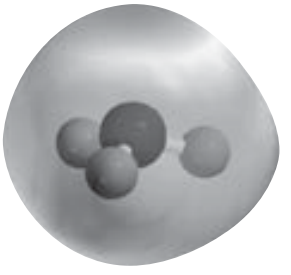
Figura 4.7 Ionización de HCl en agua para formar el ion hidronio y el ion cloruro.

negativo del H_2O (el átomo de O). Por consiguiente, el protón existe en forma hidratada, como se muestra en la figura 4.7. Así, la ionización del ácido clorhídrico deberá escribirse como

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

El *protón hidratado* H_3O^+ se denomina ***ion hidronio***. Esta ecuación muestra una reacción en la cual un ácido de Brønsted (HCl) dona un protón a una base de Brønsted (H_2O).

Los experimentos han demostrado que el ion hidronio se sigue hidratando, de manera que puede tener asociadas varias moléculas de agua. Como las propiedades ácidas del protón no se alteran por el grado de hidratación, por conveniencia en este texto se usará $H^+(ac)$ para representar al protón hidratado, aunque la notación H_3O^+ es más cercana a la realidad. Recuerde que las dos notaciones representan la misma especie en disolución acuosa.



Mapa del potencial electrostático del ion H_3O^+.

Entre los ácidos comúnmente utilizados en el laboratorio se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido acético (CH_3COOH), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido fosfórico (H_3PO_4). Los tres primeros son ***ácidos monopróticos***, es decir, *cada unidad de ácido libera un ion hidrógeno tras la ionización*:

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$
$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

En la mayoría de los casos los ácidos inician con H en la fórmula o tienen un grupo COOH.

Como se mencionó antes, el ácido acético es un electrólito débil debido a que su ionización es incompleta (obsérvese la doble flecha). Por esta razón se dice que es un ácido débil (vea la tabla 4.1). Por otro lado, el HCl y el HNO_3 son ácidos fuertes porque son electrólitos fuertes, por lo que se ionizan completamente en disolución (observe el uso de las flechas sencillas).

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es un ***ácido diprótico*** porque *cada unidad del ácido produce dos iones* H^+, en dos etapas:

$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac)$$
$$HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

El H_2SO_4 es un electrólito fuerte o ácido fuerte (la primera etapa de ionización es completa), pero el HSO_4^- es un ácido débil o electrólito débil, y se requiere una doble flecha para representar su ionización incompleta.

Existen relativamente pocos ***ácidos tripróticos***, los cuales *producen tres iones* H^+. El ácido triprótico mejor conocido es el ácido fosfórico, cuyas ionizaciones son

$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac)$$
$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$$
$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)$$

En este caso, las tres especies (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}) son ácidos débiles y se utilizan dobles flechas para representar cada etapa de ionización. Los aniones como $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} están presentes en disoluciones acuosas de fosfatos, como NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4. En la tabla 4.3 se muestran algunos ácidos fuertes y débiles comunes.

TABLA 4.3
Algunos ácidos fuertes y débiles comunes

Ácidos fuertes	
Ácido clorhídrico	HCl
Ácido bromhídrico	HBr
Ácido yodhídrico	HI
Ácido nítrico	HNO_3
Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Ácido perclórico	$HClO_4$
Ácidos débiles	
Ácido fluorhídrico	HF
Ácido nitroso	HNO_2
Ácido fosfórico	H_3PO_4
Ácido acético	CH_3COOH

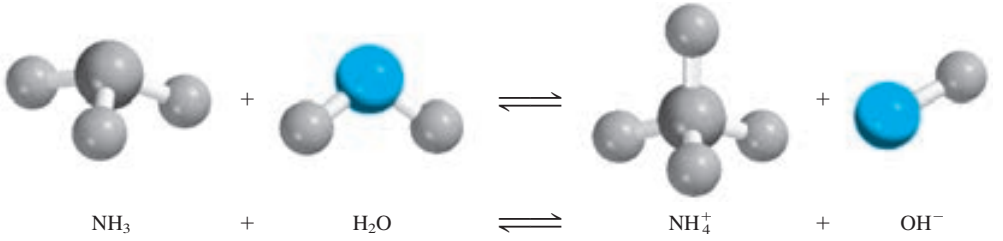


Figura 4.8 Ionización del amoniaco en agua para formar el ion amonio y el ion hidróxido.

En la tabla 4.1 se muestra que el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$] son electrólitos fuertes. Esto significa que en disolución están completamente ionizados:

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$Ba(OH)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Observe que esta botella de amoniaco acuoso está etiquetada erróneamente.

El ion OH^- puede aceptar un protón en la siguiente forma:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Por tanto, el ion OH^- es una base de Brønsted.

El amoniaco (NH_3) se clasifica como base de Brønsted porque puede aceptar un ion H^+ (figura 4.8):

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

El amoniaco es un electrólito débil (y por tanto una base débil) porque sólo una pequeña fracción de las moléculas de NH_3 disueltas reacciona con agua para formar los iones NH_4^+ y OH^-.

La base fuerte que más se utiliza en el laboratorio es el hidróxido de sodio. Es barata y soluble. (De hecho, todos los hidróxidos de metales alcalinos son solubles.) La base débil que más se utiliza en el laboratorio es la disolución acuosa de amoniaco, a la que en ocasiones se llama erróneamente hidróxido de amonio, ya que no hay evidencia que demuestre la existencia de la especie NH_4OH. Todos los elementos del grupo 2A forman hidróxidos del tipo $M(OH)_2$, donde M denota un metal alcalinotérreo. De estos hidróxidos, sólo el $Ba(OH)_2$ es soluble. Los hidróxidos de magnesio y de calcio se utilizan en medicina y en la industria. Los hidróxidos de otros metales, como $Al(OH)_3$ y $Zn(OH)_2$ son insolubles y se utilizan como bases.

En el ejemplo 4.3 se clasifican las sustancias como ácidos o bases de Brønsted.

EJEMPLO 4.3

Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: *a*) HBr, *b*) NO_2^-, *c*) HCO_3^-.

Estrategia ¿Qué caracteriza a un ácido de Brønsted? ¿Contiene al menos un átomo de H? Salvo el amoniaco, la mayoría de las bases de Brønsted que usted encontrará hasta esta etapa son aniones.

Solución *a)* Sabemos que HCl es un ácido. Debido a que tanto el Br como el Cl son halógenos (grupo 7A), esperamos que el HBr, al igual que el HCl, se ionicen en agua como sigue:

$$HBr(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Br^-(ac)$$

Por tanto, HBr es un ácido de Brønsted.

(*continúa*)

b) El ion nitrito en disolución puede aceptar un protón para formar ácido nitroso:

$$NO_2^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow HNO_2(ac)$$

Esta propiedad hace al NO_2^- una base de Brønsted.

c) El ion bicarbonato es un ácido de Brønsted porque se ioniza en disolución de la siguiente manera:

$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

También es una base de Brønsted porque puede aceptar un protón para formar ácido carbónico:

$$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

Comentario Se dice que la especie HCO_3^- es un *anfótero* porque posee ambas propiedades, ácidas y básicas. La doble flecha indica que ambas reacciones son reversibles.

Ejercicio de práctica Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: *a*) SO_4^{2-}, *b*) HI.

Problemas similares: 4.31, 4.32.

Neutralización ácido-base

Una ***reacción de neutralización*** es *una reacción entre un ácido y una base*. Generalmente, en las reacciones acuosas ácido-base se forma agua y una ***sal***, que es *un compuesto iónico formado por un catión distinto del H^+ y un anión distinto del OH^- u O^{2-}*:

$$\text{ácido} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

La sustancia conocida como sal de mesa, NaCl, es producto de la reacción ácido-base

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

Por lo general, las reacciones ácido-base se completan.

Sin embargo, puesto que tanto el ácido como la base son electrólitos fuertes, están completamente ionizados en la disolución. La ecuación iónica es

$$H^+(ac) + Cl^-(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l)$$

Por tanto, la reacción se puede representar mediante la ecuación iónica neta

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores.

Si en la reacción anterior se hubiera iniciado con iguales cantidades molares del ácido y de la base, al final de la reacción únicamente se tendría una sal y no habría ácido o base remanentes. Ésta es una característica de las reacciones de neutralización ácido-base.

Una reacción entre un ácido débil como el ácido cianhídrico (HCN) y una base fuerte es

$$HCN(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCN(ac) + H_2O(l)$$

Debido a que el HCN es un ácido débil, no se ioniza de manera perceptible en disolución. Por tanto, la ecuación iónica se escribe como

$$HCN(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CN^-(ac) + H_2O(l)$$

y la ecuación iónica neta es

$$HCN(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CN^-(ac) + H_2O(l)$$

Observe que sólo el Na^+ es un ion espectador; OH^- y CN^- no lo son.

Los siguientes ejemplos también son reacciones de neutralización ácido-base, representadas por las ecuaciones moleculares:

$$HF(ac) + KOH(ac) \longrightarrow KF(ac) + H_2O(l)$$
$$H_2SO_4(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l)$$
$$HNO_3(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$

La última ecuación se ve distinta porque no muestra al agua como producto. Sin embargo, si el $NH_3(ac)$ se expresa como $NH_4^+(ac)$ y $OH^-(ac)$, como se mencionó antes, la ecuación se convierte en

$$HNO_3(ac) + NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac) + H_2O(l)$$

Reacciones ácido-base que originan la formación de gases

Ciertas sales, como los carbonatos (que contienen el ion CO_3^{2-}), los bicarbonatos (que contienen el ion HCO_3^-), los sulfitos (que contienen el ion SO_3^{2-}), y los sulfuros (que contienen el ion S^{2-}) reaccionan con ácidos para formar productos gaseosos. Por ejemplo, la ecuación molecular para la reacción entre el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y $HCl(ac)$ es (vea la figura 4.6)

$$Na_2CO_3(ac) + 2HCl(ac) \longrightarrow 2NaCl(ac) + H_2CO_3(ac)$$

El ácido carbónico es inestable y si está presente en disolución en concentraciones suficientes se descompone como sigue:

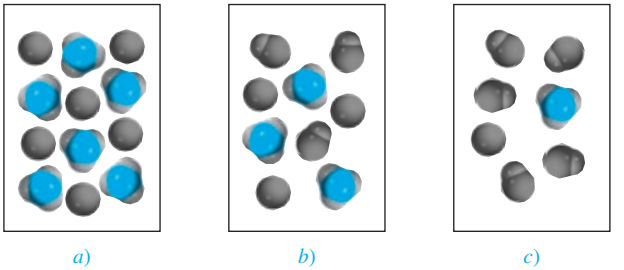
$$H_2CO_3(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$$

Reacciones similares que implican a las otras sales mencionadas son

$$NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$Na_2SO_3(ac) + 2HCl(ac) \longrightarrow 2NaCl(ac) + H_2O(l) + SO_2(g)$$
$$K_2S(ac) + 2HCl(ac) \longrightarrow 2KCl(ac) + H_2S(g)$$

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes diagramas es una mejor representación de un ácido débil? ¿De un ácido muy débil? ¿De un ácido fuerte? El protón está presente en el agua en forma de ion hidronio. Todos los ácidos son monopróticos. (Por simplicidad, no se muestran las moléculas de agua.)



a) *b)* *c)*

4.4 Reacciones de oxidación-reducción

En tanto que las reacciones ácido-base se caracterizan por un proceso de transferencia de protones, las ***reacciones de oxidación-reducción***, o ***reacciones redox***, se consideran como *reacciones de transferencia de electrones*. Las reacciones de oxidación-reducción forman una parte importante del mundo que nos rodea. Comprenden desde la combustión de combustibles fósiles hasta la acción de los blanqueadores domésticos. Asimismo, la mayoría de los elementos metálicos y no metálicos se obtienen a partir de sus minerales por procesos de oxidación o de reducción.

Muchas reacciones redox importantes se llevan a cabo en agua, pero esto no implica que todas las reacciones redox sucedan en medio acuoso. Este tema comienza con una reacción en la cual dos elementos se combinan para formar un compuesto. Considere la formación del óxido de magnesio (MgO) a partir del magnesio y el oxígeno (figura 4.9):

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$

El óxido de magnesio (MgO) es un compuesto iónico formado por iones Mg^{2+} y O^{2-}. En esta reacción, dos átomos de Mg ceden o transfieren cuatro electrones a dos átomos de O (en el O_2). Por conveniencia, este proceso se visualiza como en dos etapas, una implica la pérdida de cuatro electrones de parte de los dos átomos de Mg, y la otra, la ganancia de los cuatro electrones por una molécula de O_2:

$$2Mg \longrightarrow 2Mg^{2+} + 4e^-$$
$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$

Tenga presente que en una semirreacción de oxidación los electrones figuran como el producto, y en una semirreacción de reducción los electrones figuran como el reactivo.

Cada una de estas etapas se denomina ***semirreacción***, y *explícitamente muestra los electrones transferidos en la reacción redox*. La suma de las semirreacciones produce la reacción global:

$$2Mg + O_2 + 4e^- \longrightarrow 2Mg^{2+} + 2O^{2-} + 4e^-$$

o si se cancelan los electrones que aparecen en ambos lados de la ecuación,

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2Mg^{2+} + 2O^{2-}$$

Por último, los iones Mg^{2+} y O^{2-} se combinan para formar MgO:

$$2Mg^{2+} + 2O^{2-} \longrightarrow 2MgO$$

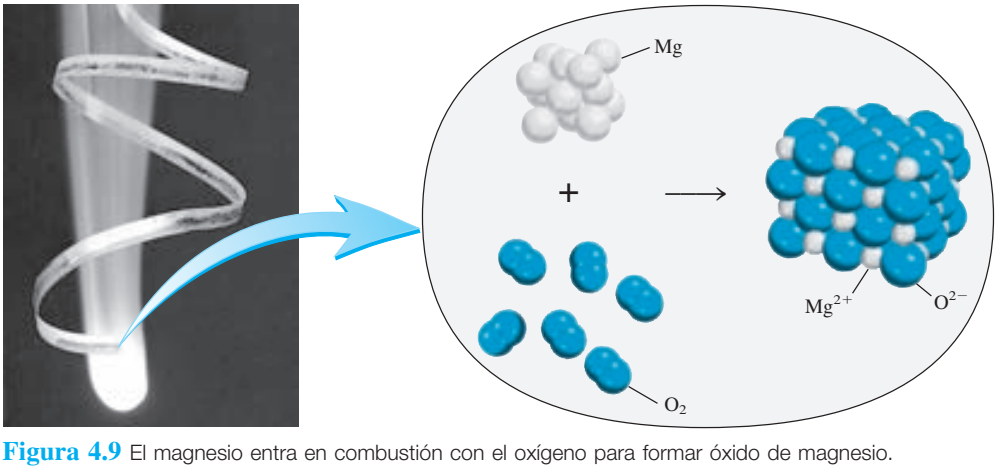


Figura 4.9 El magnesio entra en combustión con el oxígeno para formar óxido de magnesio.

Una mnemotecnia útil para redox es OEPREG: la Oxidación Es Pérdida (de electrones) y la Reducción Es Ganancia (de electrones).

Los agentes oxidantes siempre se reducen y los agentes reductores siempre se oxidan. Este enunciado puede resultar un poco confuso, pero es simplemente consecuencia de las definiciones de ambos procesos.

El término ***reacción de oxidación*** se refiere a la *semirreacción que implica la pérdida de electrones*. En la antigüedad, los químicos empleaban el término "oxidación" para expresar la combinación de elementos con oxígeno. Sin embargo, actualmente tiene un significado más amplio, ya que también incluye reacciones en las que no participa el oxígeno. Una ***reacción de reducción*** es una *semirreacción que implica una ganancia de electrones*. En la formación del óxido de magnesio, el magnesio se oxida. Se dice que actúa como ***agente reductor*** porque *dona electrones* al oxígeno y hace que se reduzca. El oxígeno se reduce y actúa como un ***agente oxidante*** porque *acepta electrones* del magnesio y hace que éste se oxide. Observe que la magnitud de la oxidación en una reacción redox debe ser igual a la magnitud de la reducción, es decir, el número de electrones que pierde un agente reductor debe ser igual al número de electrones ganados por un agente oxidante.

El proceso de transferencia de electrones es más notorio en unas reacciones redox que en otras. Cuando se agrega zinc metálico a una disolución que contiene sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$), el zinc reduce al Cu^{2+} al donarle dos electrones:

$$Zn(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow ZnSo_4(ac) + Cu(s)$$

En el proceso, la disolución pierde el color que denota la presencia de iones Cu^{2+} hidratados (figura 4.10):

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Las semirreacciones de oxidación y reducción son

$$\begin{aligned} Zn &\longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ Cu^{2+} + 2e^- &\longrightarrow Cu \end{aligned}$$

De igual manera, el cobre metálico reduce los iones plata en una disolución de nitrato de plata ($AgNO_3$):

$$Cu(s) + 2AgNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2Ag(s)$$

o

$$Cu(s) + 2Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

Número de oxidación

Las definiciones de oxidación y reducción, en términos de pérdida y ganancia de electrones, se aplican a la formación de compuestos iónicos como el MgO y a la reducción de iones Cu^{2+} por el Zn. Sin embargo, estas definiciones no caracterizan adecuadamente a la formación del cloruro de hidrógeno (HCl) ni del dióxido de azufre (SO_2):

$$\begin{aligned} H_2(g) + Cl_2(g) &\longrightarrow 2HCl(g) \\ S(s) + O_2(g) &\longrightarrow SO_2(g) \end{aligned}$$

Como el HCl y el SO_2 no son compuestos iónicos, sino moleculares, en realidad no se transfieren electrones durante la formación de estos compuestos, lo que sí sucede en el caso del MgO. No obstante, los químicos tratan estas reacciones como reacciones redox porque experimentalmente se observa que hay una transferencia parcial de electrones (del H al Cl en el HCl, y del S al O en el SO_2).

Para hacer un seguimiento de los electrones en las reacciones redox, es conveniente asignar números de oxidación a los reactivos y productos. El ***número de oxidación*** de un átomo,

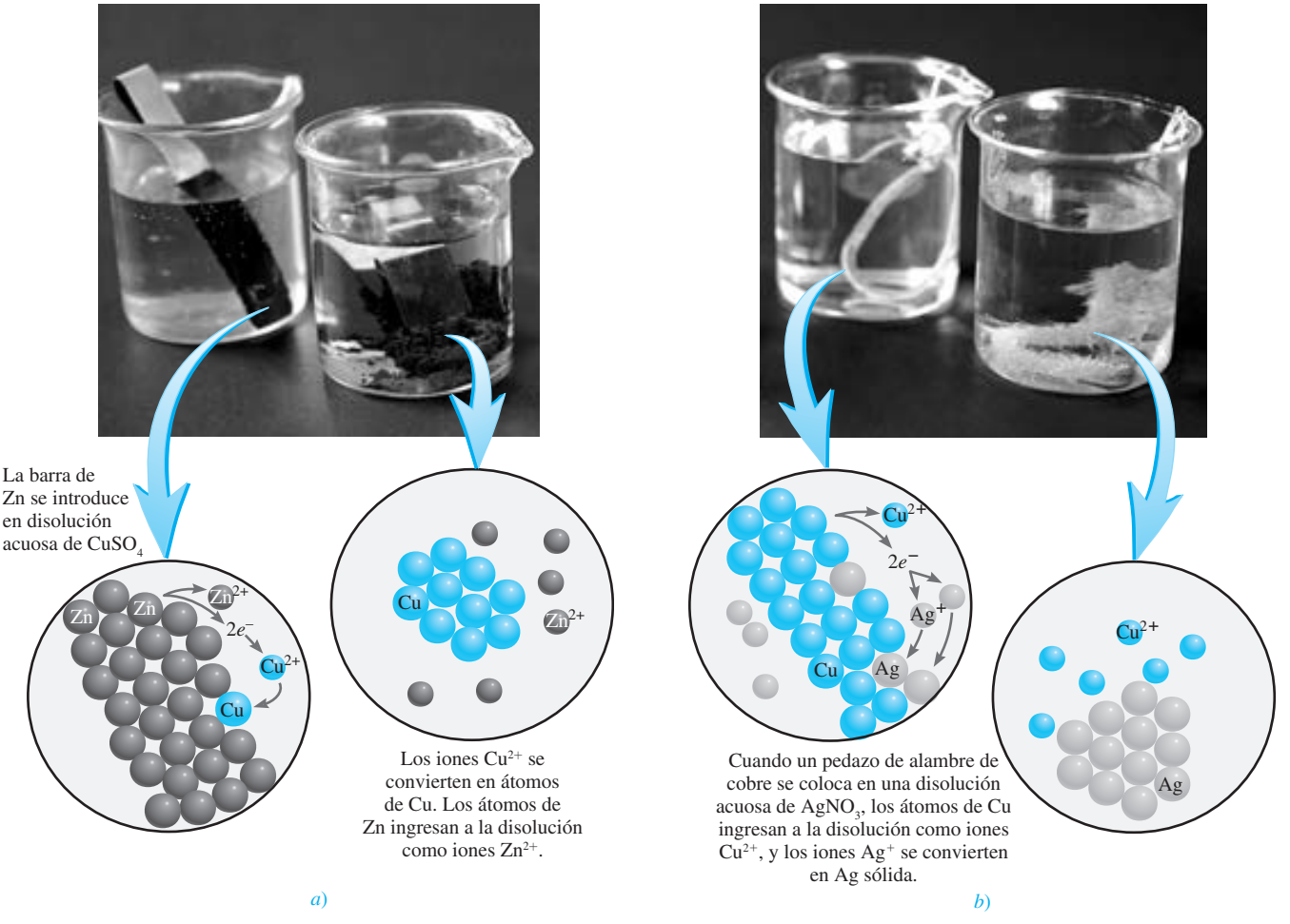


Figura 4.10 Reacciones de desplazamiento metálico en disolución. *a*) Primer vaso: se coloca una barra de zinc en una disolución de $CuSO_4$. De inmediato los iones Cu^{2+} se reducen a Cu metálico en forma de una capa oscura. Segundo vaso: después de un tiempo la mayoría de los iones Cu^{2+} se reducen y la disolución se torna incolora. *b*) Primer vaso: se coloca una pieza de alambre de Cu en una disolución incolora de $AgNO_3$. Los iones Ag^+ se reducen a Ag metálica. Segundo vaso: después de un tiempo, la mayoría de los iones Ag^+ se reducen y la disolución adquiere el color característico debido a la presencia de iones Cu^{2+} hidratados.

también llamado ***estado de oxidación***, significa *el número de cargas que tendría un átomo en una molécula (o en un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente*. Por ejemplo, las ecuaciones anteriores para la formación de HCl y SO_2 se podrían escribir como:

$$\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{Cl_2}(g) \longrightarrow \overset{+1-1}{2HCl}(g)$$

$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4\ -2}{SO_2}(g)$$

Los números colocados encima de los símbolos de los elementos son los números de oxidación. En ninguna de las dos reacciones hay cargas en los átomos de las moléculas de reactivos. Por tanto, su número de oxidación es cero. Sin embargo, para las moléculas de los productos se supone que ha habido una transferencia completa de electrones y los átomos ganaron o perdieron electrones. Los números de oxidación reflejan el número de electrones "transferidos".

Los números de oxidación permiten identificar, a simple vista, los elementos que se han oxidado y reducido. Los elementos que muestran un aumento en el número de oxidación, el hidrógeno y el azufre en los ejemplos anteriores, se han oxidado. El cloro y el oxígeno se han reducido, por lo que sus números de oxidación son menores que al inicio de la reacción. Observe que la suma de los números de oxidación del H y del Cl en el HCl ($+1$ y -1) es cero. Asimismo, si se añaden cargas en el S ($+4$) y en los dos átomos de O [$2 \times (-2)$], el total es cero. La razón de esto es que las moléculas de HCl y SO_2 son neutras y por tanto las cargas se deben cancelar.

En este texto utilizamos las siguientes reglas para asignar el número de oxidación:

1. En los elementos libres (es decir, en estado no combinado), cada átomo tiene un número de oxidación de cero. Así, cada átomo en H_2, Br_2, Na, Be, K, O_2 y P_4 tiene el mismo número de oxidación: cero.
2. Para los iones constituidos por un solo átomo (es decir, iones monoatómicos), el número de oxidación es igual a la carga del ion. Entonces, el ion Li^+ tiene un número de oxidación de $+1$; el ion Ba^{2+}, $+2$; el ion Fe^{3+}, $+3$; el ion I^-, -1; el ion O^{2-}, -2; y así sucesivamente. Todos los metales alcalinos tienen un número de oxidación de $+1$; y todos los metales alcalinotérreos tienen un número de oxidación de $+2$ en sus compuestos. El aluminio tiene un número de oxidación de $+3$ en todos sus compuestos.
3. El número de oxidación del oxígeno es -2 en la mayoría de los compuestos (por ejemplo, MgO y H_2O), pero en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y en el ion peróxido (O_2^{2-}) es -1.
4. El número de oxidación del hidrógeno es $+1$, excepto cuando está enlazado con metales en compuestos binarios. En estos casos (por ejemplo, LiH, NaH, CaH_2), su número de oxidación es -1.
5. El flúor tiene un número de oxidación de -1 en *todos* sus compuestos. Los otros halógenos (Cl, Br y I) tienen números de oxidación negativos cuando se encuentran como iones halogenuro en los compuestos. Cuando están combinados con oxígeno, por ejemplo en los oxiácidos y oxianiones (vea la sección 2.7), tienen números de oxidación positivos.
6. En una molécula neutra, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser cero. En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de todos los elementos debe ser igual a la carga neta del ion. Por ejemplo, en el ion amonio, NH_4^+, el número de oxidación del N es -3 y el del H es $+1$. Por tanto, la suma de los números de oxidación es $-3 + 4(+1) = +1$, que es igual a la carga neta del ion.
7. Los números de oxidación no tienen que ser enteros. Por ejemplo, el número de oxidación del O en el ion superóxido, O_2^- es $-\frac{1}{2}$.

En el ejemplo 4.4 aplicamos estas reglas para asignar números de oxidación.

EJEMPLO 4.4

Asigne el número de oxidación a todos los elementos en los siguientes compuestos y en el ion: *a*) Li_2O, *b*) HNO_3, *c*) $Cr_2O_7^{2-}$.

Estrategia En general, seguimos las reglas que se mencionaron para asignar números de oxidación. Recuerde que todos los metales alcalinos tienen un número de oxidación de $+1$, y que en la mayoría de los casos el hidrógeno tiene un número de oxidación de $+1$ y el oxígeno un número de oxidación de -2 en sus compuestos.

Solución *a*) De acuerdo con la regla 2, observamos que el litio tiene número de oxidación de $+1$ (Li^+) y el oxígeno tiene número de oxidación de -2 (O^{2-}).

b) Ésta es la fórmula del ácido nítrico que, en disolución, forma un ion H^+ y un ion NO_3^-. De la regla 4 observamos que el H tiene un número de oxidación de $+1$, por tanto, el otro grupo (el ion nitrato) debe tener un número de oxidación neto de -1. Puesto que el

(*continúa*)

oxígeno tiene un número de oxidación de -2, y si usamos x para representar el número de oxidación del nitrógeno, entonces el ion nitrato se puede escribir como

$$[N^{(x)}O_3^{(2-)}]^-$$

de manera que

$$x + 3(-2) = -1$$

o

$$x = +5$$

c) De la regla 6 vemos que la suma de los números de oxidación en el ion dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ debe ser -2. Sabemos que el número de oxidación del O es -2, así que todo lo que resta es determinar el número de oxidación del Cr, al cual llamaremos y. El ion dicromato se puede escribir como

$$[Cr_2^{(y)}O_7^{(2-)}]^{2-}$$

así que $$2(y) + 7(-2) = -2$$

o $$y = +6$$

Verificación En cada caso, ¿la suma de los números de oxidación de todos los átomos es igual a la carga neta de las especies?

Problemas similares: 4.47, 4.49.

Ejercicio de práctica Asigne números de oxidación a todos los elementos del compuesto y del ion siguientes: *a*) PF_3, *b*) MnO_4^-.

En la figura 4.11 se muestran los números de oxidación conocidos de los elementos comunes, ordenados de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica. El contenido de esta figura se puede resumir así:

- Los elementos metálicos sólo tienen números de oxidación positivos, en tanto que los elementos no metálicos pueden tener números de oxidación positivos o negativos.
- El máximo número de oxidación que puede tener un elemento de los grupos 1A al 7A es el número de su grupo en la tabla periódica. Por ejemplo, los halógenos están en el grupo 7A, por tanto su máximo número de oxidación posible es $+7$.
- Los metales de transición (grupos 1B y del 3B al 8B) por lo general tienen varios números de oxidación posibles.

Tipos de reacciones redox

Entre las reacciones más comunes de oxidación-reducción se encuentran las reacciones de combinación, de descomposición, de combustión y de desplazamiento. Las reacciones de desproporción son un tipo más complejo y también se analizarán en esta sección.

Reacciones de combinación

Una ***reacción de combinación*** es *una reacción en la que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto*. La figura 4.12 muestra algunas reacciones de combinación. Por ejemplo,

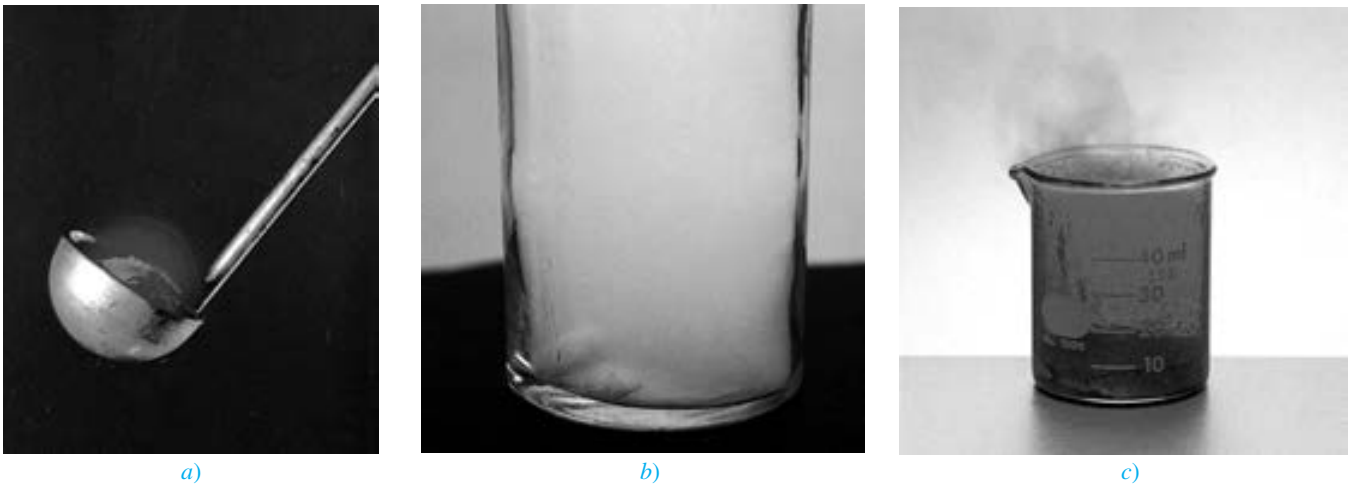
No todas las reacciones de combinación son por naturaleza redox. Lo mismo se aplica para las reacciones de descomposición.

$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4\ -2}{SO_2}(g)$$

$$\overset{0}{2Al}(s) + \overset{0}{3Br_2}(l) \longrightarrow \overset{+3\ -1}{2AlBr_3}(s)$$

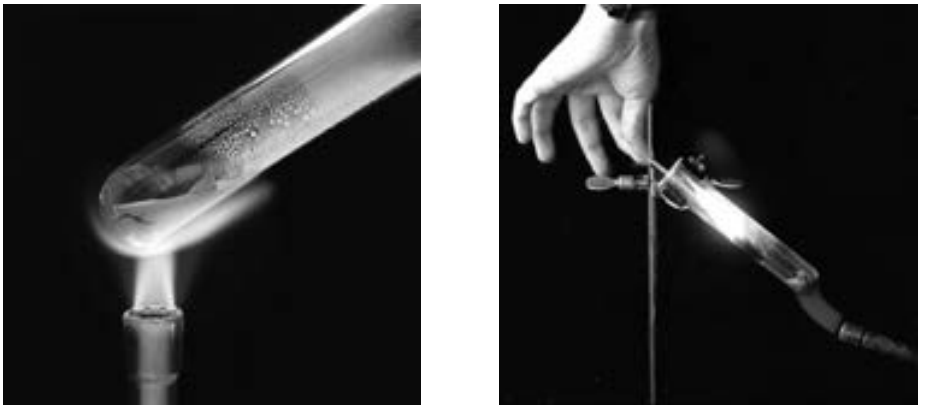
1 1A																	18 8A
1 **H** +1 −1	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 **He**
3 **Li** +1	4 **Be** +2	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	5 **B** +3	6 **C** +4 +2 −4	7 **N** +5 +4 +3 +2 +1 −3	8 **O** +2 $-\frac{1}{2}$ −1 −2	9 **F** −1	10 **Ne**
11 **Na** +1	12 **Mg** +2											13 **Al** +3	14 **Si** +4 −4	15 **P** +5 +3 −3	16 **S** +6 +4 +2 −2	17 **Cl** +7 +6 +5 +4 +3 +1 −1	18 **Ar**
19 **K** +1	20 **Ca** +2	21 **Sc** +3	22 **Ti** +4 +3 +2	23 **V** +5 +4 +3 +2	24 **Cr** +6 +5 +4 +3 +2	25 **Mn** +7 +6 +4 +3 +2	26 **Fe** +3 +2	27 **Co** +3 +2	28 **Ni** +2	29 **Cu** +2 +1	30 **Zn** +2	31 **Ga** +3	32 **Ge** +4 −4	33 **As** +5 +3 −3	34 **Se** +6 +4 −2	35 **Br** +5 +3 +1 −1	36 **Kr** +4 +2
37 **Rb** +1	38 **Sr** +2	39 **Y** +3	40 **Zr** +4	41 **Nb** +5 +4	42 **Mo** +6 +4 +3	43 **Tc** +7 +6 +4	44 **Ru** +8 +6 +4 +3	45 **Rh** +4 +3 +2	46 **Pd** +4 +2	47 **Ag** +1	48 **Cd** +2	49 **In** +3	50 **Sn** +4 +2	51 **Sb** +5 +3 −3	52 **Te** +6 +4 −2	53 **I** +7 +5 +1 −1	54 **Xe** +6 +4 +2
55 **Cs** +1	56 **Ba** +2	57 **La** +3	72 **Hf** +4	73 **Ta** +5	74 **W** +6 +4	75 **Re** +7 +6 +4	76 **Os** +8 +4	77 **Ir** +4 +3	78 **Pt** +4 +2	79 **Au** +3 +1	80 **Hg** +2 +1	81 **Tl** +3 +1	82 **Pb** +4 +2	83 **Bi** +5 +3	84 **Po** +2	85 **At** −1	86 **Rn**

Figura 4.11 Los números de oxidación de los elementos en sus compuestos. Los números de oxidación más comunes están a color.



a) *b*) *c*)

Figura 4.12 Algunas reacciones redox simples de combinación. *a*) Azufre quemándose en aire para formar dióxido de azufre. *b*) Sodio quemándose en cloro para formar cloruro de sodio. *c*) Aluminio en reacción con el bromo para formar bromuro de aluminio.



a) *b*)

Figura 4.13 *a*) Al calentarse el óxido de mercurio(II) (HgO) se descompone para formar mercurio y oxígeno. *b*) Al calentarse el clorato de potasio ($KClO_3$) se produce oxígeno, el cual mantiene la combustión de la varilla de madera.

Reacciones de descomposición

Las reacciones de descomposición son lo opuesto de las reacciones de combinación. Concretamente, una ***reacción de descomposición*** es *la ruptura de un compuesto en dos o más componentes* (figura 4.13). Por ejemplo,

Mostramos números de oxidación sólo para los elementos que se oxidan o se reducen.

$$\overset{+2\ -2}{2HgO(s)} \longrightarrow \overset{0}{2Hg(l)} + \overset{0}{O_2(g)}$$

$$\overset{+5\ -2}{2KClO_3(s)} \longrightarrow \overset{-1}{2KCl(s)} + \overset{0}{3O_2(g)}$$

$$\overset{+1\ -1}{2NaH(s)} \longrightarrow \overset{0}{2Na(s)} + \overset{0}{H_2(g)}$$

Reacciones de combustión

Una ***reacción de combustión*** es *una reacción en la cual la sustancia reacciona con el oxígeno, por lo general con la liberación de calor y luz, para producir una flama*. Las reacciones entre el magnesio y el azufre con el oxígeno, descritas anteriormente, son reacciones de combustión. Otro ejemplo es la combustión del propano (C_3H_8), un componente del gas natural que se utiliza para cocinar y para la calefacción doméstica:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Es más complicado asignar un número de oxidación a los átomos de C en compuestos orgánicos. Aquí sólo veremos el número de oxidación de los átomos de O, que cambia de 0 a -2.

Reacciones de desplazamiento

En una ***reacción de desplazamiento***, *un ion (o átomo) de un compuesto se reemplaza por un ion (o átomo) de otro elemento*: la mayoría de las reacciones de desplazamiento cae en una de tres categorías: desplazamiento de hidrógeno, desplazamiento de metal o desplazamiento de halógeno.

1. Desplazamiento de hidrógeno. Todos los metales alcalinos y algunos metales alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba), que son los más reactivos de los elementos metálicos, desplazarán al hidrógeno del agua fría (figura 4.14):

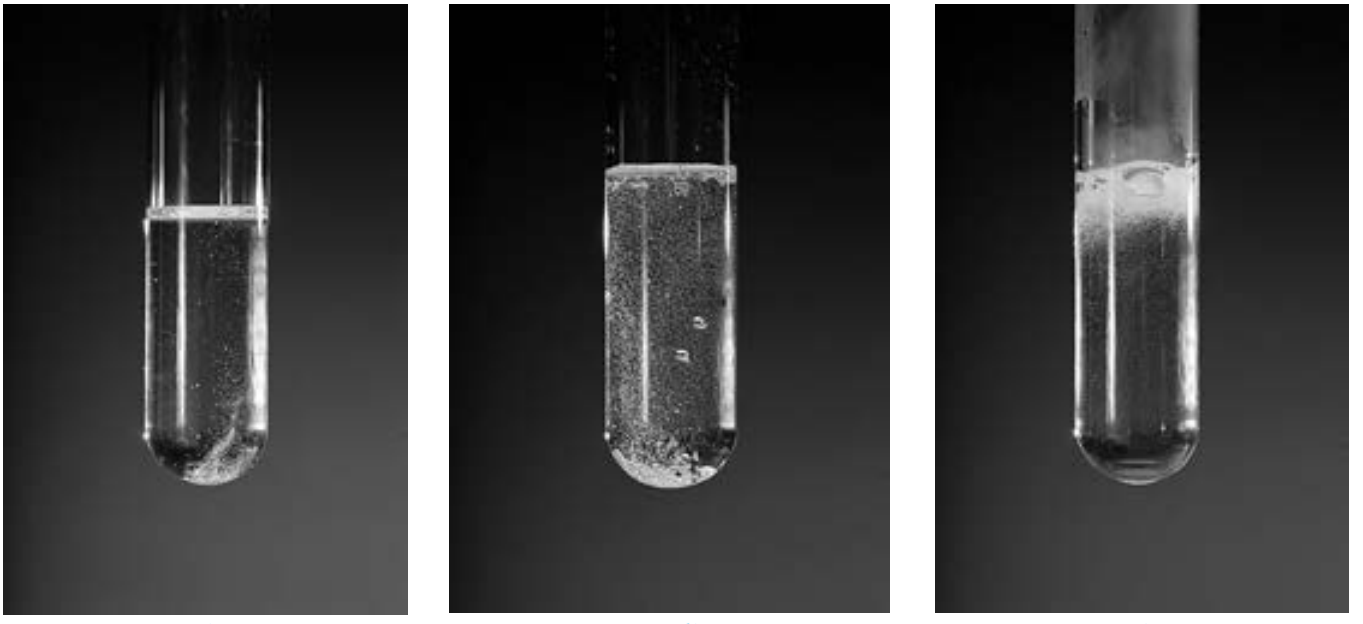
$$\overset{0}{2Na(s)} + \overset{+1}{2H_2O(l)} \longrightarrow \overset{+1\ +1}{2NaOH(ac)} + \overset{0}{H_2(g)}$$

$$\overset{0}{Ca(s)} + \overset{+1}{2H_2O(l)} \longrightarrow \overset{+2\ +1}{Ca(OH)_2(s)} + \overset{0}{H_2(g)}$$

a)

b)

Figura 4.14 Reacciones de: *a*) sodio (Na) y *b*) calcio (Ca) con agua fría. Observe que la reacción es más vigorosa con Na que con Ca.



a) *b*) *c*)

Figura 4.15 Reacciones de: *a*) hierro (Fe), *b*) zinc (Zn) y *c*) magnesio (Mg) con ácido clorhídrico para formar hidrógeno gaseoso y los cloruros metálicos ($FeCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$). La reactividad de estos metales se manifiesta en la velocidad con que se desprende el hidrógeno gaseoso, que es más lenta para el metal menos reactivo, Fe, y más rápida para el metal más reactivo, Mg.

Muchos metales, incluidos los que no reaccionan con el agua, son capaces de desplazar al hidrógeno de los ácidos. Por ejemplo, el zinc (Zn) y el magnesio (Mg) no reaccionan con el agua, pero sí con el ácido clorhídrico, como se muestra:

$$\overset{0}{Zn}(s) + 2\overset{+1}{H}Cl(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Zn}Cl_2(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

$$\overset{0}{Mg}(s) + 2\overset{+1}{H}Cl(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}Cl_2(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

En la figura 4.15 se ven las reacciones entre el ácido clorhídrico (HCl) y el hierro (Fe), el zinc (Zn) y el magnesio (Mg). Estas reacciones se utilizan para preparar hidrógeno gaseoso en el laboratorio.

2. Desplazamiento de metal. Un metal de un compuesto también puede ser desplazado por otro metal en estado libre. Ya se han visto ejemplos de reemplazo de iones de cobre por zinc y de iones de plata por cobre (figura 4.10). Si se invierten los compuestos de los metales, la reacción no se lleva a cabo. Así, el cobre metálico no desplazará a los iones de zinc del sulfato de zinc y la plata metálica no desplazará a los iones de cobre del nitrato de cobre.

Una forma sencilla de predecir si realmente va a ocurrir una reacción de desplazamiento de un metal o una reacción de desplazamiento de hidrógeno, es referirse a una ***serie de actividad*** (algunas veces denominada *serie electroquímica*). Esta serie se muestra en la figura 4.16. Una serie de actividad es, básicamente, *un resumen conveniente de los resultados de muchas posibles reacciones de desplazamiento* semejantes a las ya descritas. De acuerdo con esta serie, cualquier metal que se ubique arriba del hidrógeno lo desplazará del agua o de un ácido, pero los metales situados abajo del hidrógeno no reaccionarán ni con agua ni con ácidos. De hecho, cualquier especie de la serie reaccionará con alguna otra especie (en un compuesto) que se encuentre abajo de ella. Por ejemplo, el Zn está arriba del Cu, por tanto, el zinc metálico desplazará a los iones cobre del sulfato de cobre.

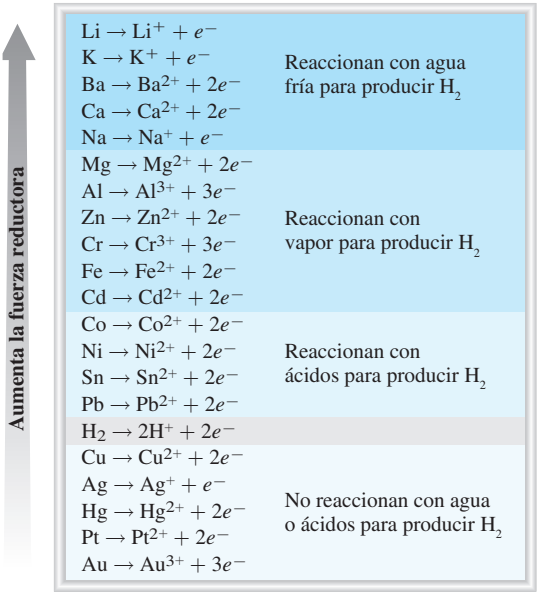


Figura 4.16 Serie de actividad para metales. Los metales están ordenados de acuerdo con su capacidad de desplazar al hidrógeno de un ácido o del agua. El Li (litio) es el metal más reactivo y el Au (oro) es el menos reactivo.

Las reacciones de desplazamiento de metal tienen muchas aplicaciones en los procesos metalúrgicos, en los cuales es importante separar metales puros de sus minerales. Por ejemplo, el vanadio se obtiene por tratamiento de óxido de vanadio(V) con calcio metálico:

$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$

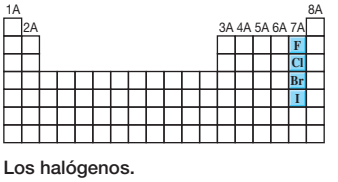
De manera similar, el titanio se obtiene a partir del cloruro de titanio(IV), de acuerdo con la reacción

$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

En cada caso, el metal que actúa como agente reductor está situado arriba del metal que ha sido reducido (es decir, el Ca está arriba del V, y el Mg está arriba del Ti) en la serie de actividad. En el capítulo 12 veremos más ejemplos de este tipo de reacción.

3. Desplazamiento de halógeno. El comportamiento de los halógenos en las reacciones de desplazamiento de halógenos se puede resumir en otra serie de actividad:

$$F_2 \geqslant Cl_2 \geqslant Br_2 \geqslant I_2$$



Los halógenos.

La fuerza de estos elementos como agentes oxidantes disminuye conforme avanzamos del flúor al yodo en el grupo 7A, por lo que el flúor molecular puede reemplazar a los iones cloruro, bromuro y yoduro en disolución. De hecho, el flúor molecular es tan reactivo que también ataca al agua, por lo que estas reacciones no pueden efectuarse en disolución acuosa. Por otro lado, el cloro molecular puede desplazar a los iones bromuro y yoduro en disolución acuosa. Las ecuaciones de desplazamiento son

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{KBr}(ac) \longrightarrow 2\overset{-1}{KCl}(ac) + \overset{0}{Br_2}(l)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{NaI}(ac) \longrightarrow 2\overset{-1}{NaCl}(ac) + \overset{0}{I_2}(s)$$

Las ecuaciones iónicas son

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{-1}{Br}(ac) \longrightarrow 2\overset{-1}{Cl^-}(ac) + \overset{0}{Br_2}(l)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\overset{+1}{I^-}(ac) \longrightarrow 2\overset{+1}{Cl^-}(ac) + \overset{0}{I_2}(s)$$

A su vez, el bromo molecular puede desplazar al ion yoduro en disolución:

$$\overset{0}{Br_2}(l) + 2\overset{-1}{I^-}(ac) \longrightarrow 2\overset{-1}{Br^-}(ac) + \overset{0}{I_2}(s)$$

Si se invierten los papeles de los halógenos, la reacción no se produce. Así, el bromo no puede desplazar a los iones cloruro y el yodo no puede desplazar a los iones bromuro y cloruro.

Las reacciones de desplazamiento de halógeno tienen una aplicación industrial directa. Los halógenos, como grupo, son los elementos no metálicos más reactivos. Todos ellos son agentes oxidantes fuertes. En consecuencia, se encuentran en la naturaleza en forma combinada (con metales) como halogenuros, pero nunca como elementos libres. De estos cuatro elementos, el cloro es, por mucho, la sustancia química industrial más importante. En 2008 su producción anual en Estados Unidos fue de 25 mil millones de libras, con lo que ocupó el décimo lugar entre los productos químicos industriales más importantes. La producción anual de bromo es de sólo una centésima parte de la del cloro, y la producción de flúor y de yodo es aun menor.

Para recuperar los halógenos de sus halogenuros se requiere un proceso de oxidación, el cual se representa como

$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e^-$$

donde X indica un halógeno. El agua de mar y la salmuera natural (por ejemplo, el agua subterránea en contacto con depósitos salinos) son fuentes ricas en iones Cl^-, Br^- y I^-. Los minerales como la fluorita (CaF_2) y la criolita (Na_3AlF_6) se utilizan en la obtención de flúor. Como el flúor es el agente oxidante más fuerte conocido, no hay manera de convertir los iones F^- en F_2 por medios químicos. La única manera de efectuar la oxidación es mediante procesos electrolíticos, que se estudiarán con detalle en el capítulo 12. El cloro, al igual que el flúor, se produce en la industria mediante procesos electrolíticos.

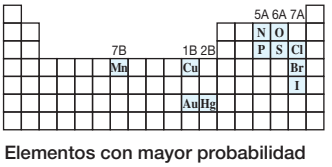
El bromo se prepara industrialmente por la oxidación de iones Br^- con cloro, que es un agente oxidante lo suficientemente fuerte como para oxidar a los iones Br^- pero no al agua:

$$2Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(l) + 2e^-$$

Una de las fuentes más ricas de iones Br^- es el mar Muerto: aproximadamente 4 000 partes por millón (ppm) en masa de todas las sustancias disueltas es Br. Después de la oxidación de los iones Br^-, el bromo se separa de la disolución insuflando aire sobre ella, y posteriormente la mezcla de aire y bromo se enfría para condensar el bromo (figura 4.17).

El yodo también se prepara a partir del agua de mar y de la salmuera natural por oxidación de los iones I^- con cloro. Como de manera invariable están presentes los iones Br^- y I^- en la misma fuente, ambos son oxidados con cloro. Sin embargo, es relativamente fácil separar el Br_2 del I_2 porque el yodo es un sólido escasamente soluble en agua. El proceso de insuflado de aire removerá la mayor parte del bromo formado, pero no afectará al yodo presente.

Figura 4.17 Producción industrial del bromo (un líquido rojo fumante) a través de la oxidación con cloro gaseoso de una disolución acuosa con contenido de iones Br^-.



Elementos con mayor probabilidad de experimentar desproporción.

Reacción de desproporción

La reacción de desproporción es un tipo especial de reacción redox. En una ***reacción de desproporción***, *un mismo elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo*. En una reacción de desproporción un reactivo *siempre* contiene un elemento que puede tener por lo menos tres estados de oxidación. El elemento mismo está en un estado de oxidación intermedio, es decir, pueden existir estados de oxidación superior e inferior para el

mismo elemento. La descomposición del peróxido de hidrógeno es un ejemplo de una reacción de desproporción:

$$\overset{-1}{2H_2O_2}(ac) \longrightarrow \overset{-2}{2H_2O}(l) + \overset{0}{O_2}(g)$$

Observe que el número de oxidación del H sigue inalterable como +1.

Aquí, el número de oxidación del oxígeno en el reactivo (−1) puede aumentar a cero en el O_2 y, al mismo tiempo, disminuir a −2 en el H_2O. Otro ejemplo es la reacción entre el cloro molecular y el NaOH en disolución:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2OH^-(ac) \longrightarrow \overset{+1}{ClO^-}(ac) + \overset{-1}{Cl^-}(ac) + H_2O(l)$$

Esta reacción describe la formación de los agentes blanqueadores caseros. El ion hipoclorito (ClO^-) es el que oxida las sustancias coloridas en las manchas, convirtiéndolas en compuestos incoloros.

Por último, es interesante comparar las reacciones redox con las reacciones ácido-base. Ambas reacciones son similares en cuanto a que las reacciones ácido-base implican la transferencia de protones, en tanto que en las reacciones redox se transfieren electrones. Sin embargo, en tanto que las reacciones ácido-base son fáciles de reconocer (ya que en ellas siempre participa un ácido y una base), no hay un procedimiento sencillo que permita identificar un proceso redox. La única manera segura es mediante la comparación de los números de oxidación de todos los elementos presentes en los reactivos y los productos. Cualquier cambio en el número de oxidación *garantiza* que la reacción sea de carácter redox, por naturaleza.

Los distintos tipos de reacciones redox se ilustran en el ejemplo 4.5.

EJEMPLO 4.5

Clasifique las siguientes reacciones redox e indique los cambios ocurridos en los números de oxidación de los elementos:

a) $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$

b) $6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$

c) $Ni(s) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Pb(s) + Ni(NO_3)_2(ac)$

d) $2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$

Estrategia Revise las definiciones de las reacciones de combinación, de descomposición, de desplazamiento y de desproporción.

Solución *a*) Ésta es una reacción de descomposición, ya que un solo tipo de reactivo se convierte en dos productos distintos. El número de oxidación del N cambia desde +1 a 0, en tanto que el del O cambia de −2 a 0.

b) Ésta es una reacción de combinación (dos reactivos forman un solo producto). El número de oxidación del Li cambia de 0 a +1, en tanto que el del N cambia de 0 a −3.

c) Ésta es una reacción de desplazamiento de metal. El Ni metálico reemplaza (reduce) al ion Pb^{2+}. El número de oxidación del Ni aumenta desde 0 a +2, en tanto que el del Pb disminuye desde +2 a 0.

d) El número de oxidación del N es +4 en el NO_2, +3 en HNO_2 y +5 en HNO_3. Puesto que el número de oxidación del *mismo* elemento se incrementa tanto como disminuye, ésta es una reacción de desproporción.

Ejercicio de práctica Identifique los siguientes tipos de reacciones redox:

a) $Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$

b) $S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$

c) $2CuCl \longrightarrow Cu + CuCl_2$

d) $2Ag + PtCl_2 \longrightarrow 2AgCl + Pt$

Problemas similares: 4.55, 4.56.

QUÍMICA *en acción*

Alcoholímetro

Cada año en Estados Unidos mueren cerca de 25 000 personas y 500 000 más resultan lesionadas por conductores en estado de ebriedad. A pesar de los esfuerzos por educar al público en cuanto a los peligros de conducir bajo el influjo de productos tóxicos y de las estrictas penalizaciones para los delitos por manejar en estas condiciones, las autoridades encargadas de mantener el orden público aún tienen que dedicar gran cantidad de esfuerzos para erradicar de los caminos estadounidenses a los conductores ebrios.

El departamento de policía a menudo utiliza un dispositivo conocido como alcoholímetro para someter a prueba a los conductores sospechosos de estar bajo los influjos del alcohol. Este dispositivo se basa en una reacción redox. Una muestra del aliento del conductor entra al analizador, donde se trata con una disolución ácida de dicromato de potasio. El alcohol (etanol) en el aliento se convierte en ácido acético, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\underset{\text{etanol}}{3CH_3CH_2OH} + \underset{\text{dicromato de potasio}}{2K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{ácido sulfúrico}}{8H_2SO_4} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{ácido acético}}{3CH_3COOH} + \underset{\text{sulfato de cromo (III)}}{2Cr_2(SO_4)_3} + \underset{\text{sulfato de potasio}}{2K_2SO_4} + 11H_2O$$

Conductor al que se le está realizando la prueba de contenido de alcohol en la sangre con un alcoholímetro manual.

En esta reacción el etanol se oxida para convertirse en ácido acético y el cromo(VI) en el ion dicromato, se reduce a ion de cromo(III). El nivel de alcohol en la sangre del conductor se puede determinar con facilidad al medir el grado de este cambio de color (que se lee en un medidor calibrado en el instrumento). El límite legal actual de contenido de alcohol en la sangre en la mayoría de los estados de ese país es de 0.1% en masa. Cualquier medida superior constituye intoxicación.

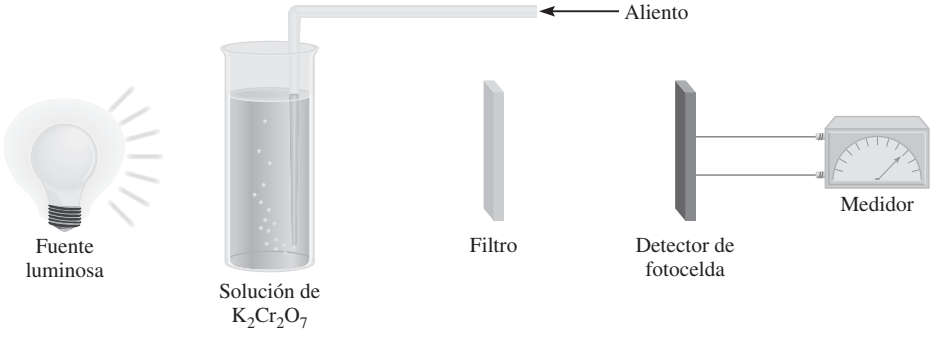


Diagrama esquemático de un alcoholímetro. El alcohol en el aliento del conductor reacciona con la disolución de dicromato de potasio. El cambio en la absorción de la luz debido a la formación del sulfato de cromo(III) se registra por medio del detector y se muestra en un dispositivo, donde se lee directamente el contenido de alcohol en la sangre. El filtro selecciona sólo una longitud de onda de luz para la medición.

Revisión de conceptos

¿Cuál de las siguientes reacciones de combinación no es una reacción redox?

a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$
b) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$
c) $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
d) $2Na(s) + S(s) \longrightarrow Na_2S(s)$

El ensayo anterior de Química en acción describe el uso policiaco que se le ha dado a una reacción redox para aprehender a conductores en estado de ebriedad.

4.5 Concentración de las disoluciones

Para el estudio de la estequiometría en disolución necesitamos conocer la cantidad de los reactivos presentes en una disolución y cómo controlar las cantidades de reactivos a utilizar para llevar a cabo una reacción en disolución acuosa.

La ***concentración de una disolución*** es *la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente, o en una cantidad dada de disolución*. (Para este análisis se supondrá que el soluto es un líquido o un sólido y el disolvente es un líquido.) La concentración de una disolución se puede expresar en muchas formas. Aquí consideraremos una de las unidades más utilizadas en química, la ***molaridad*** (***M***), o ***concentración molar***, que es *el número de moles de soluto por litro de disolución*. La molaridad se define como

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} \tag{4.1}$$

Tenga presente que el volumen (*V*) son litros de disolución, *no* litros de disolvente. También que la molaridad de una disolución depende de la temperatura.

La ecuación (4.1) también se puede expresar algebraicamente como

$$M = \frac{n}{V} \tag{4.2}$$

donde n denota el número de moles de soluto y V es el volumen de la disolución en litros.

Una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 1.46 molar, escrita como $C_6H_{12}O_6$ 1.46 *M*, contiene 1.46 moles del soluto ($C_6H_{12}O_6$) en un litro de disolución. Por supuesto, no siempre trabajamos con volúmenes de disolución de 1 L. Por tanto, una disolución de 500 mL que contenga 0.730 moles de $C_6H_{12}O_6$ también tiene una concentración de 1.46 *M*:

$$\text{molaridad} = \frac{0.730 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{500 \cancel{\text{ mL disol}}} \times \frac{1\,000 \cancel{\text{mL disol}}}{1 \text{ L disol}} = 1.46 \ M \ C_6H_{12}O_6$$

Observe que la concentración, al igual que la densidad, es una propiedad intensiva, de manera que su valor no depende de la cantidad de la disolución.

Es importante recordar que la molaridad se refiere sólo a la cantidad de soluto originalmente disuelto en agua y no toma en cuenta los procesos subsecuentes, como la disociación de una sal o la ionización de un ácido. Considere lo que sucede cuando una muestra de cloruro de potasio (KCl) se disuelve en suficiente agua para formar una disolución 1 *M*:

$$KCl(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Puesto que el KCl es un electrólito fuerte, se disocia por completo en la disolución. Entonces, una disolución de KCl 1 *M* contiene 1 mol de iones K^+ y 1 mol de iones Cl^-; no hay unidades de KCl presentes. La concentración de los iones puede expresarse como $[K^+] = 1\ M$ y $[Cl^-] = 1\ M$, donde los corchetes [ ] indican que la concentración está expresada en molaridad. En forma similar, en una disolución de nitrato de bario [$Ba(NO_3)_2$] 1 *M*

$$Ba(NO_3)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2NO_3^-(ac)$$

tenemos que $[Ba^{2+}] = 1\ M$ y $[NO_3^-] = 2\ M$, pero de ninguna manera hay unidades de $Ba(NO_3)_2$.

El procedimiento para preparar una disolución de molaridad conocida es el siguiente. Primero, el soluto se pesa con exactitud y se transfiere a un matraz volumétrico por medio de un embudo (figura 4.18). A continuación se añade agua al matraz y se agita suavemente para disolver el sólido. Una vez que *todo* el sólido se ha disuelto, se añade más agua para llevar el

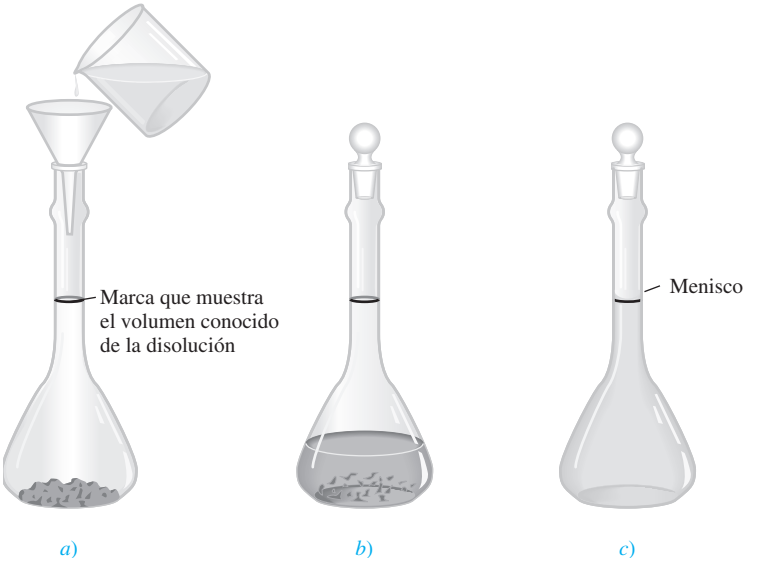


Figura 4.18 Preparación de una disolución de molaridad conocida. *a*) Una cantidad conocida de un soluto sólido se transfiere a un matraz volumétrico; después se agrega agua mediante un embudo. *b*) El sólido se disuelve lentamente al agitar con suavidad el matraz. *c*) Después de que el sólido se ha disuelto por completo, se agrega más agua para llevar el nivel de la disolución hasta la marca. Una vez conocidos el volumen de la disolución y la cantidad de soluto disuelto en ella, se puede calcular la molaridad de la disolución preparada.

nivel de la disolución exactamente hasta la marca de aforo. Una vez que se conoce el volumen de la disolución en el matraz y la cantidad del compuesto (el número de moles) disuelto, se puede calcular la molaridad de la disolución mediante la ecuación (4.1). Observe que en este procedimiento no es necesario conocer la cantidad de agua agregada, en tanto se conozca el volumen final de la disolución.

En los ejemplos 4.6 y 4.7 se ilustran las aplicaciones de las ecuaciones (4.1) y (4.2).

Una disolución $K_2Cr_2O_7$.

EJEMPLO 4.6

¿Cuántos gramos de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se requieren para preparar 250 mL de una disolución cuya concentración sea de 2.16 *M*?

Estrategia ¿Cuántos moles de $K_2Cr_2O_7$ contiene 1 L (o 1 000 mL) de la disolución de $K_2Cr_2O_7$ 2.16 *M*? ¿250 mL de la disolución? ¿Cómo convertiría los moles en gramos?

Solución Primero se determina el número de moles de $K_2Cr_2O_7$ que hay en 250 mL o 0.250 L de la disolución 2.16 *M*. Al reordenar la ecuación (4.1) resulta

$$\text{moles de soluto} = \text{molaridad} \times \text{L disol}$$

Por tanto,

$$\text{moles de } K_2Cr_2O_7 = \frac{2.16 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ L disol}} \times 0.250 \text{ L disol}$$
$$= 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7$$

La masa molar del $K_2Cr_2O_7$ es de 294.2 g, por lo que escribimos

$$\text{gramos de } K_2Cr_2O_7 \text{ necesarios} = 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{294.2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}$$
$$= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

Verificación Como una estimación a grandes rasgos, la masa debe estar dada por [molaridad (mol/L) × volumen (L) × masa molar (g/mol)] o [2 mol/L × 0.25 L × 300 g/mol] = 150 g. Por tanto, la respuesta es razonable.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la molaridad de 85.0 mL de una disolución de etanol (C_2H_5OH) que contiene 1.77 g de esta sustancia?

Problemas similares: 4.63, 4.66.

EJEMPLO 4.7

En un experimento bioquímico, un químico necesita agregar 3.81 g de glucosa a una mezcla de reacción. Calcule el volumen en mililitros de una disolución de glucosa de 2.53 *M* que deberá utilizar para la adición.

Estrategia En primer lugar debemos determinar el número de moles contenidos en 3.81 g de glucosa y después utilizar la ecuación (4.2) para calcular el volumen.

Solución A partir de la masa molar de glucosa, escribimos

$$3.81 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 2.114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Observe que hemos manejado un dígito adicional al número de las cifras significativas para el paso intermedio.

Después calculamos el volumen de la disolución que contiene 2.114×10^{-2} moles de soluto. Al reordenar la ecuación (4.2) resulta

$$\begin{aligned} V &= \frac{n}{M} \\ &= \frac{2.114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2.53 \text{ mol } C_6H_{12}O_6/\text{L disol}} \times \frac{1\,000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} \\ &= 8.36 \text{ mL disol} \end{aligned}$$

Verificación Un litro de disolución contiene 2.53 moles de $C_6H_{12}O_6$. Por tanto, el número de moles en 8.36 mL u 8.36×10^{-3} L es ($2.53 \text{ mol} \times 8.36 \times 10^{-3}$) o 2.12×10^{-2} moles. La pequeña diferencia se debe a las distintas formas de redondeo.

Problema similar: 4.65.

Ejercicio de práctica ¿Qué volumen (en mililitros) de una disolución de NaOH 0.315 *M* contiene 6.22 g de NaOH?

Dilución de disoluciones

Las disoluciones concentradas que no se utilizan normalmente, se guardan en el almacén del laboratorio. Con frecuencia estas disoluciones *stock* (de reserva) se diluyen antes de utilizarlas. La ***dilución*** es *el procedimiento que se sigue para preparar una disolución menos concentrada a partir de una más concentrada*.

Suponga que deseamos preparar 1 L de una disolución de $KMnO_4$ 0.400 *M* a partir de una disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M*. Para ello necesitamos 0.400 moles de $KMnO_4$. Puesto que hay 1.00 mol de $KMnO_4$ en 1 L de una disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M*, hay 0.400 moles de $KMnO_4$ en 0.400 L de la misma disolución:

$$\frac{1.00 \text{ mol}}{1 \text{ L disol}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{0.400 \text{ L disol}}$$

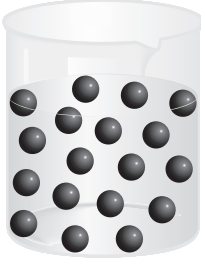
Por tanto, debemos tomar 400 mL de la disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M* y diluirlos hasta 1 000 mL mediante la adición de agua (en un matraz volumétrico de 1 L). Este método da 1 L de la disolución deseada de $KMnO_4$ 0.400 *M*.

Dos disoluciones de $KMnO_4$ de concentraciones diferentes.

Al efectuar un proceso de dilución, conviene recordar que al agregar más disolvente a una cantidad dada de la disolución concentrada, su concentración cambia (disminuye) sin que cambie el número de moles de soluto presente en la disolución (figura 4.19). En otras palabras,

moles de soluto antes de la dilución = moles de soluto después de la dilución

a)



b)

Figura 4.19 La dilución de una disolución más concentrada *a*) a una menos concentrada *b*) no cambia el número total de partículas de soluto (18).

La molaridad se define como moles de soluto en un litro de disolución, de manera que el número de moles de soluto está dado por [vea la ecuación (4.2)]

$$\underbrace{\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disol}}}_{M} \times \underbrace{\text{volumen de disol (en litros)}}_{V} = \underbrace{\text{moles de soluto}}_{n}$$

o

$$MV = n$$

Como todo el soluto proviene de la disolución concentrada original, concluimos que n permanece sin cambios; es decir,

$$\underbrace{M_i V_i}_{\text{moles de soluto antes de la dilución}} = \underbrace{M_f V_f}_{\text{moles de soluto después de la dilución}} \qquad (4.3)$$

donde M_i y M_f son las concentraciones molares de la disolución inicial y final, y V_i y V_f son los volúmenes respectivos de la disolución inicial y final. Desde luego, las unidades de V_i y V_f deben ser las mismas (mL o L) para que los cálculos funcionen. Para verificar que los resultados sean razonables, se debe asegurar que $M_i > M_f$ y $V_f > V_i$.

En el ejemplo 4.8 se muestra la aplicación de la ecuación (4.3).

EJEMPLO 4.8

Describa cómo prepararía 5.00×10^2 mL de una disolución de H_2SO_4 1.75 *M*, a partir de una disolución concentrada de H_2SO_4 8.61 *M*.

Estrategia Como la concentración de la disolución final es menor que la de la disolución original, éste es un proceso de dilución. Tenga presente que en la dilución, la concentración de la disolución disminuye, pero el número de moles del soluto sigue siendo el mismo.

Solución Preparamos el cálculo mediante la tabulación de los datos:

$$M_i = 8.61\ M \qquad M_f = 1.75\ M$$
$$V_i = ? \qquad V_f = 5.00 \times 10^2\ \text{mL}$$

Al sustituir en la ecuación (4.3)

$$(8.61\ M)(V_i) = (1.75\ M)(5.00 \times 10^2\ \text{mL})$$

$$V_i = \frac{(1.75\ M)(5.00 \times 10^2\ \text{mL})}{8.61\ M}$$

$$= 102\ \text{mL}$$

Por tanto, para obtener la concentración deseada debemos diluir 102 mL de la disolución de H_2SO_4 8.61 *M* con suficiente agua para obtener un volumen final de 5.00×10^2 mL en un matraz volumétrico de 500 mL.

Verificación El volumen inicial es menor que el volumen final, por tanto la respuesta es razonable.

Problemas similares: 4.71, 4.72.

Ejercicio de práctica ¿Cómo prepararía 2.00×10^2 mL de una disolución de NaOH 0.866 *M*, a partir de una disolución stock de 5.07 *M*?

Revisión de conceptos

¿Cuál es la concentración final de una solución de 0.6 *M* de NaCl si su volumen se ha duplicado y el número de moles se ha triplicado?

QUÍMICA *en acción*

Metal proveniente del mar

El magnesio es un metal ligero y valioso que se usa como material estructural, así como en aleaciones, baterías y en síntesis química. A pesar de que la corteza terrestre es rica en magnesio, es más económico "extraer" el metal del agua marina. El magnesio constituye el segundo catión más abundante en el mar (después del sodio); hay aproximadamente 1.3 g de magnesio en un kilogramo de agua marina. El proceso para extraer el magnesio del agua del mar emplea los tres tipos de reacciones que se analizaron en este capítulo: reacciones de precipitación, ácido-base y redox.

En la primera etapa de la recuperación del magnesio, la piedra caliza ($CaCO_3$) se calienta a altas temperaturas para producir cal viva, u óxido de calcio (CaO):

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Cuando el óxido de calcio se trata con agua marina, forma hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], el cual es ligeramente soluble y se ioniza para producir iones Ca^{2+} y OH^-:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

El exceso de iones hidróxido provoca que se precipite el hidróxido de magnesio mucho menos soluble:

$$Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

El hidróxido de magnesio sólido se filtra y reacciona con el ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio ($MgCl_2$):

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2H_2O(l)$$

Después de evaporar el agua, el cloruro de magnesio sólido se funde en una celda de acero. El cloruro de magnesio fundido contiene tanto iones Mg^{2+} como Cl^-. Mediante un proceso denominado *electrólisis*, se hace pasar una corriente eléctrica a través de la celda para reducir los iones Mg^{2+} y oxidar los iones Cl^-. Las semirreacciones son

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

La reacción general es

$$MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$$

De esta forma se produce el magnesio metálico. El cloro gaseoso que se genera se puede convertir en ácido clorhídrico y reciclarse durante el proceso.

El hidróxido de magnesio se obtiene del agua del mar en estanques de sedimentación en Dow Chemical Company que una vez operó en Freeport, Texas.

El ensayo de Química en acción, en esta página, describe un proceso industrial que implica los tipos de reacciones que se analizaron en este capítulo.

Ecuaciones básicas

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} \quad (4.1)$$ Cálculo de molaridad

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.2)$$ Cálculo de molaridad

$$M_i V_i = M_f V_f \quad (4.3)$$ Dilución de disolución

Resumen de conceptos

1. Las disoluciones acuosas conducen la electricidad si los solutos son electrólitos. Si los solutos son no electrólitos, las disoluciones no conducirán la electricidad.
2. Las tres principales categorías de reacciones químicas que tienen lugar en disolución acuosa son las reacciones de precipitación, las reacciones ácido-base y las reacciones de oxidación-reducción.
3. A partir de las reglas generales acerca de las solubilidades de los compuestos iónicos, podemos predecir si en una reacción se formará un precipitado.
4. Los ácidos de Arrhenius se ionizan en agua para producir iones H^+, y las bases de Arrhenius se ionizan en agua para producir iones OH^-. Los ácidos de Brønsted donan protones y las bases de Brønsted los aceptan.
5. La reacción entre un ácido y una base se denomina neutralización.
6. En las reacciones redox, la oxidación y la reducción siempre ocurren de manera simultánea. La oxidación se caracteriza por la pérdida de electrones, la reducción por la ganancia de electrones.
7. Los números de oxidación facilitan el seguimiento de la distribución de la carga y se asignan a todos los átomos en un compuesto o ion de acuerdo con reglas específicas. La oxidación se puede definir como un incremento en el número de oxidación; la reducción se puede definir como una disminución en el número de oxidación.
8. Muchas reacciones redox se pueden clasificar como reacciones de combinación, descomposición, combustión, desplazamiento o desproporción.
9. La concentración de una disolución es la cantidad de soluto presente en una cantidad determinada de disolución. La molaridad expresa la concentración como el número de moles de soluto en 1 L de disolución.
10. Cuando se agrega un disolvente a una disolución, proceso conocido como dilución, disminuye la concentración (molaridad) de la disolución sin cambiar el número total de moles de soluto presente en la disolución.

Términos básicos

Ácido de Brønsted, p. 100
Ácido diprótico, p. 101
Ácido monoprótico, p. 101
Ácido triprótico, p. 101
Agente oxidante, p. 106
Agente reductor, p. 106
Base de Brønsted, p. 100
Concentración de una disolución, p. 117
Concentración molar, p. 117
Dilución, p. 119
Disolución, p. 92
Disolución acuosa, p. 92
Disolvente, p. 92
Ecuación iónica, p. 97
Ecuación iónica neta, p. 97
Ecuación molecular, p. 96
Electrólito, p. 92
Estado de oxidación, p. 107
Hidratación, p. 93
Ion espectador, p. 97
Ion hidronio, p. 101
Molaridad (*M*), p. 117
No electrólito, p. 92
Número de oxidación, p. 106
Precipitado, p. 94
Reacción de combinación, p. 109
Reacción de combustión, p. 111
Reacción de descomposición, p. 111
Reacción de desplazamiento, p. 111
Reacción de desproporción, p. 114
Reacción de metátesis, p. 94
Reacción de neutralización, p. 103
Reacción de oxidación, p. 106
Reacción de oxidación-reducción, p. 105
Reacción de precipitación, p. 94
Reacción de reducción, p. 106
Reacción redox, p. 105
Reacción reversible, p. 94
Sal, p. 103
Semirreacción, p. 105
Serie de actividad, p. 112
Solubilidad, p. 95
Soluto, p. 92

Desarrollo de competencias

Propiedades de las disoluciones acuosas

Preguntas de repaso

4.1 Defina soluto, disolvente y disolución, describiendo el proceso de disolución de un sólido en un líquido.

4.2 ¿Cuál es la diferencia entre un no electrólito y un electrólito? ¿En qué difiere un electrólito débil de uno fuerte?

4.3 Describa el proceso de hidratación. ¿Qué propiedades del agua permiten que sus moléculas interactúen con los iones en una disolución?

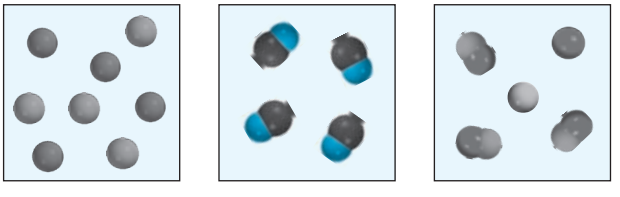
4.4 ¿Cuál es la diferencia entre los siguientes símbolos de las ecuaciones químicas: $\longrightarrow$ y $\rightleftharpoons$?

4.5 El agua es un electrólito extremadamente débil, por lo que no puede conducir la electricidad. ¿Por qué es frecuente que se prevenga para no utilizar aparatos eléctricos cuando se tienen mojadas las manos?

4.6 El fluoruro de litio (LiF) es un electrólito fuerte. ¿Qué especies están presentes en el LiF(*ac*)?

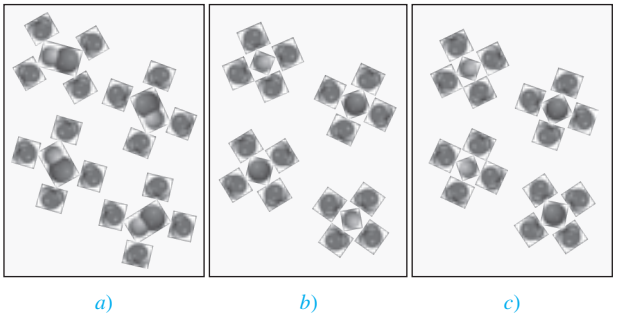
Problemas

4.7 En el diagrama se muestran las disoluciones acuosas de tres compuestos. Identifique ca da compuesto como un no electrólito, un electrólito débil y un electrólito fuerte.



a) *b)* *c)*

4.8 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor la hidratación del NaCl cuando se disuelve en agua? El ion Cl^- es más grande en tamaño que el ion Na^+.



a) *b)* *c)*

4.9 Identifique cada una de las siguientes sustancias como un electrólito fuerte, un electrólito débil, o un no electrólito: *a*) H_2O, *b*) KCl, *c*) HNO_3, *d*) CH_3COOH, *e*) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

4.10 Identifique cada una de las siguientes sustancias como un electrólito fuerte, un electrólito débil o un no electrólito. *a*) $Ba(NO_3)_2$, *b*) Ne, *c*) NH_3, *d*) NaOH.

4.11 El flujo de corriente eléctrica a través de una disolución de un electrólito se debe únicamente al movimiento de *a*) electrones, *b*) cationes, *c*) aniones, *d*) cationes y aniones.

4.12 Prediga y explique cuál de los sistemas siguientes son conductores de electricidad: *a*) NaCl sólido, *b*) NaCl fundido, *c*) NaCl en disolución acuosa.

4.13 Se da un compuesto X soluble en agua. Describa cómo podría determinar si este compuesto es un electrólito o un no electrólito. Si es un electrólito, ¿cómo sabría si es fuerte o débil?

4.14 Explique por qué una disolución de HCl en benceno no conduce la electricidad, en tanto que sí lo hace en agua.

Reacciones de precipitación

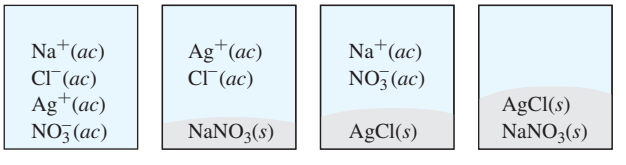
Preguntas de repaso

4.15 ¿Cuál es la diferencia entre una ecuación iónica y una ecuación molecular?

4.16 ¿Qué ventaja tiene escribir las ecuaciones iónicas netas?

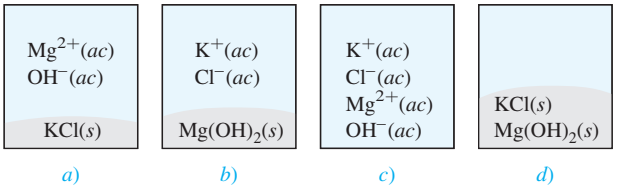
Problemas

4.17 Se mezclan dos disoluciones acuosas, de $AgNO_3$ y de NaCl. ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor la mezcla?



a) *b)* *c)* *d)*

4.18 Se mezclan dos disoluciones acuosas, de KOH y de $MgCl_2$. ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor la mezcla?



a) *b)* *c)* *d)*

4.19 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: *a*) $Ca_3(PO_4)_2$, *b*) $Mn(OH)_2$, *c*) $AgClO_3$, *d*) K_2S.

4.20 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: *a*) $CaCO_3$, *b*) $ZnSO_4$, *c*) $Hg(NO_3)_2$, *d*) $HgSO_4$, *e*) NH_4ClO_4.

4.21 Escriba las ecuaciones iónica y iónica neta para las reacciones siguientes:

a) $AgNO_3(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow$

b) $BaCl_2(ac) + ZnSO_4(ac) \longrightarrow$

c) $(NH_4)2CO_3(ac) + CaCl_2(ac) \longrightarrow$

4.22 Escriba las ecuaciones iónica y iónica neta para las reacciones siguientes:

a) $Na_2S(ac) + ZnCl_2(ac) \longrightarrow$

b) $K_3PO_4(ac) + 3Sr(NO_3)_2(ac) \longrightarrow$

c) $Mg(NO_3)_2(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow$

4.23 ¿En cuál de los procesos siguientes es más factible que se efectúe una reacción de precipitación? *a*) Al mezclar una disolución de $NaNO_3$ con una disolución de $CuSO_4$. *b*) Al mezclar una disolución de $BaCl_2$ con una disolución de K_2SO_4. Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación.

4.24 Consulte la tabla 4.2 y sugiera un método por el cual se pueda separar: *a*) K^+ de Ag^+, *b*) Ba^{2+} de Pb^{2+}, *c*) NH_4^+ de Ca^{2+}, *d*) Ba^{2+} de Cu^{2+}. Suponga que todos los cationes están en disolución acuosa y el anión común es el ion nitrato.

Reacciones ácido-base

Preguntas de repaso

4.25 Enumere las propiedades generales de ácidos y bases.

4.26 Dé las definiciones de Arrhenius y de Brønsted de un ácido y de una base. ¿Por qué son de mayor utilidad las definiciones de Brønsted para describir las propiedades ácido-base?

4.27 Dé un ejemplo de un ácido monoprótico, un ácido diprótico y un ácido triprótico.

4.28 ¿Cuáles son las características de una reacción de neutralización ácido-base?

4.29 ¿Qué factores califican a un compuesto como una sal? Especifique cuáles de los siguientes compuestos son sales: CH_4, NaF, NaOH, CaO, $BaSO_4$, HNO_3, NH_3, KBr.

4.30 Identifique los siguientes compuestos como ácido o base, fuerte o débil: *a*) NH_3, *b*) H_3PO_4, *c*) LiOH, *d*) HCOOH (ácido fórmico), *e*) H_2SO_4, *f*) HF, *g*) $Ba(OH)_2$.

Problemas

4.31 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: *a*) HI, *b*) CH_3COO^-, *c*) $H_2PO_4^-$, *d*) HSO_4^-.

4.32 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: *a*) PO_4^{3-}, *b*) ClO_2^-, *c*) NH_4^+, *d*) HCO_3^-.

4.33 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):

a) $HBr(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow$

b) $Ba(OH)_2(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow$

c) $HClO_4(ac) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow$

4.34 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):

a) $CH_3COOH(ac) + KOH(ac) \longrightarrow$

b) $H_2CO_3(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow$

c) $HNO_3(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow$

Reacciones de oxidación-reducción

Preguntas de repaso

4.35 Dé un ejemplo de una reacción redox de combinación, de descomposición y de desplazamiento.

4.36 Todas las reacciones de combustión son reacciones redox. ¿Es falso o verdadero? Explique.

4.37 ¿Qué es el número de oxidación? ¿Cómo se utiliza para identificar las reacciones redox? Explique por qué, con excepción de los compuestos iónicos, el número de oxidación no tiene un significado físico.

4.38 *a*) Sin consultar la figura 4.11, dé los números de oxidación de los metales alcalinos y alcalinotérreos en sus compuestos. *b*) Dé los números de oxidación máximos que pueden tener los elementos de los grupos 3A al 7A.

4.39 ¿Cómo está organizada la serie de actividad? ¿Cómo se utiliza para estudiar las reacciones redox?

4.40 Utilice la siguiente reacción para definir reacción redox, semirreacción, agente oxidante, agente reductor:

$$4Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$$

4.41 ¿Es posible tener una reacción en la cual haya oxidación pero no reducción? Explique.

4.42 ¿Qué se requiere para que un elemento experimente reacciones de desproporción? Nombre cinco elementos comunes que sean factibles de participar en este tipo de reacciones.

Problemas

4.43 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación: *i*) divida cada reacción en sus semirreacciones; *ii*) identifique al agente oxidante; *iii*) identifique al agente reductor.

a) $2Sr + O_2 \longrightarrow 2SrO$

b) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$

c) $2Cs + Br_2 \longrightarrow 2CsBr$

d) $3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$

4.44 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación, escriba las semirreacciones e identifique los agentes oxidantes y reductores:

a) $4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$

b) $Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow 2NaCl + Br_2$

c) $Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$

d) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

4.45 Acomode las siguientes especies en orden creciente del número de oxidación del átomo de azufre: *a*) H_2S, *b*) S_8, *c*) H_2SO_4, *d*) S^{2-}, *e*) HS^-, *f*) SO_2, *g*) SO_3.

4.46 El fósforo forma muchos oxiácidos. Indique el número de oxidación de este elemento en cada uno de los siguientes ácidos: *a*) HPO_3, *b*) H_3PO_2, *c*) H_3PO_3, *d*) H_3PO_4, *e*) $H_4P_2O_7$, *f*) $H_5P_3O_{10}$.

4.47 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas y iones: *a*) $\underline{Cl}F$, *b*) $\underline{I}F_7$,*c*) $\underline{C}H_4$, *d*) $\underline{C}_2H_2$, *e*) $\underline{C}_2H_4$, *f*) $K_2\underline{Cr}O_4$, *g*) $K_2\underline{Cr}_2O_7$, *h*) $K\underline{Mn}O_4$, *i*) $NaH\underline{C}O_3$, *j*) $\underline{Li}_2$, *k*) $Na\underline{I}O_3$, *l*) $K\underline{O}_2$, *m*) $\underline{P}F_6^-$, *n*) $K\underline{Au}Cl_4$.

4.48 Dé el número de oxidación de las siguientes especies: H_2, Se_8, P_4, O, U, As_4, B_{12}.

4.49 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas y iones: *a*) $\underline{Cs}_2O$, *b*) $Ca\underline{I}_2$, *c*) $\underline{Al}_2O_3$, *d*) $H_3\underline{As}O_3$, *e*) $\underline{Ti}O_2$, *f*) $\underline{Mo}O_4^{2-}$, *g*) $\underline{Pt}Cl_4^{2-}$, *h*) $\underline{Pt}Cl_6^{2-}$, *i*) $\underline{Sn}F_2$, *j*) $\underline{Cl}F_3$, *k*) $\underline{Sb}F_6^-$.

4.50 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas y iones: *a*) $Mg_3\underline{N}_2$, *b*) $Cs\underline{O}_2$, *c*) $Ca\underline{C}_2$, *d*) $\underline{C}O_3^{2-}$, *e*) $\underline{C}_2O_4^{2-}$, *f*) $Zn\underline{O}_2^{2-}$, *g*) $Na\underline{B}H_4$, *h*) $\underline{W}O_4^{2-}$.

4.51 El ácido nítrico es un agente oxidante fuerte. Deduzca cuál de las especies siguientes es la que tiene *menos* probabilidad de formarse cuando el ácido nítrico reacciona con un agente reductor fuerte como el zinc metálico; explique por qué: N_2O, NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, NH_4^+.

4.52 ¿Cuáles de los metales siguientes pueden reaccionar con agua? *a*) Au, *b*) Li, *c*) Hg, *d*) Ca, *e*) Pt.

4.53 En los términos del número de oxidación, uno de los óxidos siguientes no reaccionaría con el oxígeno molecular: NO, N_2O, SO_2, SO_3, P_4O_6. ¿Cuál es este óxido? ¿Por qué?

4.54 Prediga el resultado de las reacciones representadas por las siguientes ecuaciones utilizando la serie de actividad, y efectúe el balance de las ecuaciones.

a) $Cu(s) + HCl(ac) \longrightarrow$

b) $I_2(s) + NaBr(ac) \longrightarrow$

c) $Mg(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow$

d) $Cl_2(g) + KBr(ac) \longrightarrow$

4.55 Clasifique las siguientes reacciones redox:

a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

b) $Mg + 2AgNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2Ag$

c) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

d) $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

4.56 Clasifique las siguientes reacciones redox:

a) $P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$

b) $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$

c) $Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$

d) $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$

Concentración de disoluciones

Preguntas de repaso

4.57 Escriba la ecuación para calcular la molaridad. ¿Por qué es ésta una unidad de concentración conveniente en química?

4.58 Describa los pasos implicados en la preparación de una disolución de concentración molar conocida utilizando un matraz volumétrico.

Problemas

4.59 Calcule la masa de KI, en gramos, que se requiere para preparar 5.00×10^2 mL de una disolución 2.80 *M*.

4.60 Describa cómo prepararía 250 mL de una disolución de $NaNO_3$ 0.707 *M*.

4.61 ¿Cuántos moles de $MgCl_2$ están presentes en 60.0 mL de una disolución de $MgCl_2$ 0.100 *M*?

4.62 ¿Cuántos gramos de KOH están presentes en 35.0 mL de una disolución 5.50 *M*?

4.63 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 29.0 g de etanol (C_2H_5OH) en 545 mL de disolución, *b*) 15.4 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 74.0 mL de disolución, *c*) 9.00 g de cloruro de sodio (NaCl) en 86.4 mL de disolución.

4.64 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 6.57 g de metanol (CH_3OH) en 1.50×10^2 mL de disolución, *b*) 10.4 g de cloruro de calcio ($CaCl_2$) en 2.20×10^2 mL de disolución, *c*) 7.82 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 85.2 mL de disolución de benceno.

4.65 Calcule el volumen en mL de disolución requerida para tener lo siguiente: *a*) 2.14 g de cloruro de sodio a partir de una disolución 0.270 *M*, *b*) 4.30 g de etanol a partir de una disolución 1.50 *M*, *c*) 0.85 g de ácido acético (CH_3COOH) a partir de una disolución 0.30 *M*.

4.66 Determine los gramos de cada uno de los siguientes solutos que se necesitan para preparar 2.50×10^2 mL de una disolución 0.100 *M* de: *a*) yoduro de cesio (CsI), *b*) ácido sulfúrico (H_2SO_4), *c*) carbonato de sodio (Na_2CO_3), *d*) dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), *e*) permanganato de potasio ($KMnO_4$).

Dilución de disoluciones

Preguntas de repaso

4.67 Describa los pasos básicos implicados en la dilución de una disolución de concentración conocida.

4.68 Escriba la ecuación que permite calcular la concentración de una disolución diluida. Asigne las unidades a todos los términos.

Problemas

4.69 Describa cómo se prepara 1.00 L de una disolución de HCl 0.646 *M* a partir de una disolución de HCl 2.00 *M*.

4.70 A 25.0 mL de una disolución de KNO_3 0.866 *M* se le agrega agua hasta que el volumen de la disolución es de 500 mL exactos. ¿Cuál es la concentración de la disolución final?

4.71 ¿Cómo prepararía 60.0 mL de disolución de HNO_3 0.200 *M* a partir de una disolución concentrada de HNO_3 4.00 *M*?

4.72 Se tienen 505 mL de una disolución de HCl 0.125 *M* y se quiere diluir para hacerla exactamente 0.100 *M*. ¿Qué cantidad de agua debe añadirse? Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.73 Se mezclan 35.2 mL de una disolución de $KMnO_4$ 1.66 *M* con 16.7 mL de disolución de $KMnO_4$ 0.892 *M*. Calcule la concentración de la disolución final.

4.74 Se mezclan 46.2 mL de una disolución de nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$] 0.568 *M* con 80.5 mL de una disolución de nitrato de calcio 1.396 *M*. Calcule la concentración de la disolución final.

Problemas adicionales

4.75 Clasifique las siguientes reacciones de acuerdo con los tipos que se estudiaron en este capítulo:

a) $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$
b) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$
c) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$
d) $2CCl_4 + CrO_4^{2-} \longrightarrow 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + 2Cl^-$
e) $Ca + F_2 \longrightarrow CaF_2$
f) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$
g) $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + BaSO_4$
h) $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$
i) $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$
j) $2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$
k) $LiOH + HNO_3 \longrightarrow LiNO_3 + H_2O$

4.76 El oxígeno (O_2) y el dióxido de carbono (CO_2) son gases incoloros e inodoros. Sugiera dos pruebas químicas que permitan distinguir entre estos dos gases.

4.77 ¿Cuáles de las siguientes disoluciones acuosas se esperaría que condujeran mejor la electricidad a 25°C? Justifique sus respuestas.
a) 0.20 *M* NaCl
b) 0.60 *M* CH_3COOH
c) 0.25 *M* HCl
d) 0.20 *M* $Mg(NO_3)_2$

4.78 Una muestra de 5.00×10^2 mL de una disolución de HCl 2.00 *M* se trata con 4.47 g de magnesio. Calcule la concentración de la disolución del ácido después de que todo el metal ha reaccionado. Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.

4.79 Calcule el volumen de una disolución de $CuSO_4$ 0.156 *M* que reaccionaría con 7.89 g de zinc.

4.80 El carbonato de sodio (Na_2CO_3) se puede obtener en forma muy pura, por lo que se puede usar para estandarizar disoluciones de ácidos. ¿Cuál es la molaridad de una disolución de HCl si se requieren 28.3 mL de esta disolución para reaccionar con 0.256 g de Na_2CO_3?

4.81 Una muestra de 3.664 g de un ácido monoprótico se disolvió en agua. Se consumieron 20.27 mL de una disolución de NaOH 0.1578 *M* para neutralizar el ácido. Calcule la masa molar del ácido.

4.82 El ácido acético (CH_3COOH) es un ingrediente importante del vinagre. Una muestra de 50.0 mL de un vinagre comercial se valoró con una disolución de NaOH 1.00 *M*. ¿Cuál es la concentración molar (en *M*) del ácido acético en el vinagre si se necesitaron 5.75 mL de la base para la valoración?

4.83 Se diluyeron 15.00 mL de una disolución de nitrato de potasio (KNO_3) a 125.0 mL; posteriormente 25.00 mL de esta disolución se diluyeron a un volumen de 1.000×10^3 mL. La concentración de la disolución final es de 0.00383 *M*. Calcule la concentración de la disolución original.

4.84 Cuando se colocaron 2.50 g de una barra de zinc en una disolución de $AgNO_3$, se formó plata metálica sobre la superficie de la barra. Después de cierto tiempo, la barra se sacó de la disolución, se secó y se pesó. Si la masa de la barra fue de 3.37 g, calcule la masa de Ag y Zn metálicos presentes.

4.85 Calcule la masa del precipitado que se forma al mezclar 2.27 L de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.0820 *M* con 3.06 L de Na_2SO_4 0.0664 *M*.

4.86 Calcule la concentración del ácido (o base) remanente en la disolución cuando se agregan 10.7 mL de HNO_3 0.211 *M* a 16.3 mL de NaOH 0.258 *M*.

4.87 *a*) Describa la preparación del hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$] y prediga su solubilidad. *b*) La leche de magnesia contiene principalmente $Mg(OH)_2$ y es eficaz en contra de la acidez estomacal (originada en gran parte por al ácido clorhídrico). Calcule el volumen de una disolución de HCl 0.035 *M* (una concentración típica de ácido de un estómago con malestar) necesario para que reaccione con dos cucharadas (aproximadamente 10 mL) de leche de magnesia [0.080 g de $Mg(OH)_2$/mL].

4.88 Una muestra de 1.00 g de un metal X (que se sabe forma iones X^{2+}) se agregó a 0.100 L de H_2SO_4 0.500 *M*. Una vez que reaccionó todo el metal, el ácido remanente requirió 0.0334 L de disolución de NaOH 0.500 *M* para la neutralización. Calcule la masa molar del metal e identifique este elemento.

4.89 Una definición cuantitativa de solubilidad indica que es el número máximo de gramos de un soluto que se disolverá en un volumen dado de agua a una temperatura específica. Describa un experimento que permita determinar la solubilidad de un compuesto soluble.

4.90 Se mezclan 60.0 mL de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 0.513 *M* con 120.0 mL de una disolución de glucosa 2.33 *M*. ¿Cuál es la concentración de la disolución final? Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.91 Un compuesto iónico X sólo es ligeramente soluble en agua. ¿Qué prueba emplearía para demostrar que el compuesto realmente se disuelve en agua hasta cierto grado?

4.92 A un estudiante se le da una muestra que puede ser sulfato de hierro(II) o sulfato de hierro(III). Sugiera un procedimiento químico para identificar el compuesto. (Ambos compuestos de hierro son solubles en agua.)

4.93 A usted se le da un líquido incoloro. Describa tres pruebas químicas que podría llevar a cabo para demostrar que el líquido es agua.

4.94 Mediante el aparato que se muestra en la figura 4.1, un estudiante encontró que una disolución de ácido sulfúrico ocasionó que el foco se encendiera intensamente. Sin embargo, después de añadir cierta cantidad de una disolución de hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$], la luz del foco empezó a disminuir a pesar de que el $Ba(OH)_2$ también es un electrólito fuerte. Explique lo que ocurrió.

4.95 Se le da un compuesto soluble de fórmula molecular desconocida. *a*) Describa tres pruebas que puedan demostrar que el compuesto es un ácido. *b*) Una vez que haya demostrado que el compuesto es un ácido, describa cómo podría determinar su masa molar utilizando una disolución de NaOH de concentración conocida. (Suponga que el ácido es monoprótico.) *c*) ¿Cómo sabría si el ácido es fuerte o débil? Para llevar a cabo el experimento, se le proporciona una muestra de NaCl y un aparato como el que se muestra en la figura 4.1.

4.96 Se le proporcionan dos disoluciones incoloras, una de ellas contiene NaCl y la otra contiene sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Sugiera una prueba química y una física que le pudiera ayudar a distinguir entre estas dos disoluciones.

4.97 La concentración de iones plomo (Pb^{2+}) en una muestra de agua contaminada, que también contiene iones nitrato (NO^{3-}), se determina al añadir sulfato de sodio sólido (Na_2SO_4) a 500 mL exactos del agua. *a*) Escriba la ecuación iónica neta y la ecuación molecular de la reacción. *b*) Calcule la concentración molar de Pb^{2+} si se hubieran requerido 0.00450 g de Na_2SO_4 para precipitar por completo los iones Pb^{2+} en forma de $PbSO_4$.

4.98 El ácido clorhídrico no es un agente oxidante en el sentido en el que lo son los ácidos nítrico y sulfúrico. Explique por qué el ion cloruro no es un agente oxidante fuerte como son los iones SO_4^{2-} y NO_3^-.

4.99 Explique cómo se prepararía yoduro de potasio (KI) por medio de: *a*) una reacción ácido-base y *b*) una reacción entre un ácido y un carbonato.

4.100 El sodio reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso. ¿Por qué no se utiliza esta reacción en la preparación de hidrógeno en el laboratorio?

4.101 Describa cómo prepararía los siguientes compuestos: *a*) $Mg(OH)_2$, *b*) AgI, *c*) $Ba_3(PO_4)_2$.

4.102 Alguien derrama ácido sulfúrico concentrado en el piso de un laboratorio de química. Para neutralizar el ácido, ¿sería preferible añadir una disolución de NaOH concentrada o rociar bicarbonato de sodio sólido? Explique su elección e indique las bases químicas de las medidas tomadas.

4.103 Describa cómo separaría en cada caso los cationes o aniones de una disolución acuosa de: *a*) $NaNO_3$ y $Ba(NO_3)_2$, *b*) $Mg(NO_3)_2$ y KNO_3, *c*) KBr y KNO_3, *d*) K_3PO_4 y KNO_3, *e*) Na_2CO_3 y $NaNO_3$.

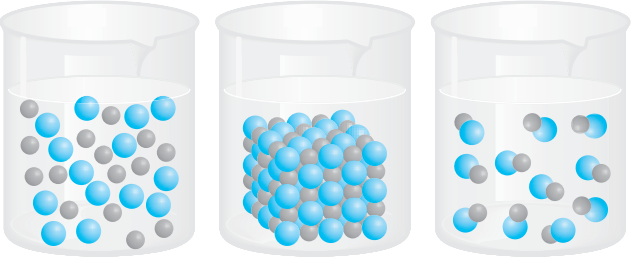
4.104 Los siguientes son compuestos caseros comunes: sal de mesa (NaCl), azúcar de mesa (sacarosa), vinagre (contiene ácido acético), polvo para hornear ($NaHCO_3$), sosa de lavado ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), ácido bórico (H_3BO_3, utilizado en el lavado de ojos), sal de epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), hidróxido de sodio (usado para destapar el drenaje), amoniaco, leche de magnesia [$Mg(OH)_2$] y carbonato de calcio. Con base en lo que ha aprendido en este capítulo, describa las pruebas que le permitirían identificar a cada uno de estos compuestos.

4.105 Los sulfitos (compuestos que contienen iones SO_3^{2-}) se utilizan como conservadores en las frutas secas y vegetales y en la fabricación del vino. En un experimento llevado a cabo para demostrar la presencia de sulfito en la fruta, una estudiante dejó remojando varios albaricoques secos en agua durante toda la noche. Después filtró la disolución para eliminar todas las partículas sólidas. Posteriormente, trató la disolución con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para oxidar los iones sulfito a iones sulfato. Por último, precipitó los iones sulfato por tratamiento de la disolución con unas gotas de disolución de cloruro de bario ($BaCl_2$). Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos descritos.

4.106 Una muestra de 0.8870 g de una mezcla de NaCl y KCl se disolvió en agua; la disolución se trató con un exceso de $AgNO_3$ para formar 1.913 g de AgCl. Calcule el porcentaje en masa de cada compuesto en la mezcla.

4.107 Con base en la consideración del número de oxidación, explique por qué el monóxido de carbono (CO) es inflamable pero el dióxido de carbono (CO_2) no.

4.108 ¿Cuál de los diagramas siguientes corresponde a la reacción entre AgOH(*s*) y $HNO_3(ac)$? Escriba una ecuación balanceada de la reacción. Las esferas grises representan los iones Ag^+ y aquellos en color representan los iones NO_3^-.



a) *b*) *c*)

4.109 El cloro forma varios óxidos con los siguientes números de oxidación: +1, +3, +4, +6 y +7. Escriba una fórmula para cada uno de estos compuestos.

4.110 Una aplicación útil del ácido oxálico consiste en eliminar la herrumbre (Fe_2O_3) de las argollas de la bañera, de acuerdo con la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 6H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2Fe(C_2O_4)_3^{3-}(ac) + 3H_2O + 6H^+(ac)$$

Calcule el número de gramos de herrumbre que se pueden remover con 5.00×10^2 mL de una disolución de ácido oxálico 0.100 *M*.

4.111 El ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$) es un ácido monoprótico comúnmente conocido como "aspirina". Una tableta típica de aspirina contiene, sin embargo, sólo una pequeña cantidad del ácido. En un experimento, una tableta se trituró y se disolvió en agua para determinar su composición. Se consumieron 12.25 mL de una disolución de NaOH 0.1466 *M* para neutralizar la disolución. Calcule el número de granos de aspirina en la tableta. (Un grano = 0.0648 g.)

4.112 Se disolvió en agua una mezcla de 0.9157 g de $CaBr_2$ y NaBr, y se añadió $AgNO_3$ a la disolución para formar un precipitado de AgBr. Si la masa del precipitado es de 1.6930 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de NaBr en la muestra original?

4.113 Los haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr y HI) son compuestos muy reactivos que tienen muchas aplicaciones en la industria y en el laboratorio. *a*) En el laboratorio, el HF y el HCl se pueden obtener al hacer reaccionar CaF_2 y NaCl con ácido sulfúrico concentrado. Escriba las ecuaciones correctas para las reacciones. (*Ayuda:* Éstas no son reacciones redox.) *b*) ¿Por qué no se pueden preparar HBr y HI haciendo reaccionar NaBr y NaI con ácido sulfúrico

concentrado? (*Ayuda:* El H_2SO_4 es un agente oxidante más fuerte que el Br_2 y el I_2.) *c*) El HBr se puede preparar haciendo reaccionar tribromuro de fósforo (PBr_3) con agua. Escriba la ecuación de esta reacción.

4.114 Una muestra de 325 mL de una disolución contiene 25.3 g de $CaCl_2$. *a*) Calcule la concentración molar de Cl^- en la disolución. *b*) ¿Cuántos gramos de Cl^- hay en 0.100 L de la disolución?

Problemas especiales

4.115 Dé una explicación química para cada una de las siguientes situaciones: *a*) Cuando se agrega calcio metálico a una disolución de ácido sulfúrico se genera hidrógeno gaseoso. Varios minutos después, la reacción se hace más lenta y finalmente se detiene aun cuando ninguno de los reactivos se haya consumido. Explique a qué se debe esto. *b*) En la serie de actividad, el aluminio está por arriba del hidrógeno y, sin embargo, el metal no parece reaccionar con vapor de agua y ácido clorhídrico. ¿Por qué? *c*) El sodio y el potasio están situados por arriba del cobre en la serie de actividad. Explique por qué los iones Cu^{2+} presentes en una disolución de $CuSO_4$ no se convierten en cobre metálico al agregar estos metales. *d*) Un metal M reacciona lentamente con vapor de agua. No se observa cambio alguno cuando se coloca en una disolución de sulfato de hierro(II) de color verde pálido. ¿En qué posición de la serie de actividad debe colocarse al metal M? *e*) Antes de que el aluminio metálico se obtuviera por electrólisis, se producía por reducción de su cloruro ($AlCl_3$) con un metal activo. ¿Qué metales se usarían para producir aluminio de esta manera?

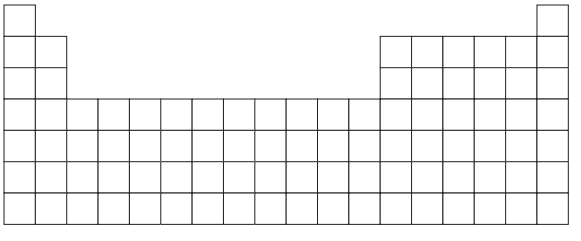
4.116 El procedimiento recomendado para preparar una disolución muy diluida no es pesar una masa muy pequeña o medir un volumen muy pequeño de una disolución concentrada. En vez de ello, esto se realiza mediante una serie de diluciones. Una muestra de 0.8214 g de $KMnO_4$ se disolvió en agua y se llenó hasta la marca del volumen en un matraz volumétrico de 500 mL. Una muestra de 2.000 mL de esta disolución se transfirió a un matraz volumétrico de 1 000 mL y se diluyó hasta la marca con agua. Después, 10.00 mL de la disolución diluida se transfirieron a un matraz de 250 mL y se diluyó hasta la marca con agua. *a*) Calcule la concentración (en molaridad) de la disolución final. *b*) Calcule la masa de $KMnO_4$ que se necesita para preparar directamente la disolución final.

4.117 El siguiente experimento del "ciclo de cobre" se lleva a cabo en algunos laboratorios de química. La serie de reacciones inicia con cobre y termina con cobre metálico. Los pasos son los siguientes: 1) Una pieza de alambre de cobre de masa conocida se deja reaccionar con ácido nítrico concentrado [los productos son nitrato de cobre(II), dióxido de nitrógeno y agua]. 2) El nitrato de cobre(II) se trata con una disolución de hidróxido de sodio para formar el precipitado de hidróxido de cobre(II). 3) El hidróxido de cobre(II) se descompone por calentamiento para formar óxido de cobre(II). 4) El óxido de cobre(II) se hace reaccionar con ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de cobre(II). 5) El sulfato de cobre(II) se trata con un exceso de zinc metálico para formar cobre metálico. 6) El zinc metálico remanente se elimina por tratamiento con ácido clorhídrico y el cobre metálico se filtra, se seca y se pesa. *a*) Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos y clasifique las reacciones. *b*) Suponiendo que un estudiante empezó con 65.6 g de cobre, calcule el rendimiento teórico en cada etapa. *c*) Considerando la naturaleza de las etapas, diga por qué es posible recuperar la mayor parte del cobre usado al inicio.

4.118 Un volumen de 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} se valora con 23.0 mL de $KMnO_4$ 0.0200 *M* (en ácido sulfúrico diluido). Como resultado, todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+}. A continuación se trata la disolución con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} en iones Fe^{2+}. Por último, la disolución, que contiene sólo iones Fe^{2+}, requiere 40.0 mL de la misma disolución de $KMnO_4$ para oxidar los iones a Fe^{3+}. Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original. La ecuación iónica neta es

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

4.119 Utilice el siguiente esquema de la tabla periódica e indique el nombre y la posición de dos metales que sean capaces de: *a*) desplazar al hidrógeno del agua fría, *b*) desplazar al hidrógeno del vapor de agua, *c*) desplazar al hidrógeno de un ácido. También indique dos metales que no reaccionen con vapor de agua ni con ácido.



4.120 Con referencia a la sección Química en acción, "Metal proveniente del mar", conteste las siguientes preguntas: *a*) Identifique los procesos de precipitación, ácido-base y redox. *b*) En vez de óxido de calcio, ¿por qué no se agrega simplemente hidróxido de sodio al agua de mar para precipitar el hidróxido de magnesio? *c*) Algunas veces un mineral llamado dolomita (una mezcla de $CaCO_3$ y $MgCO_3$) sustituye a la piedra caliza para precipitar el hidróxido de magnesio ¿Qué ventaja tiene usar dolomita?

4.121 Un volumen de 22.02 mL de una disolución que contiene 1.615 g de $Mg(NO_3)_2$ se mezcló con 28.64 mL de una disolución que contiene 1.073 g de NaOH. Calcule las concentraciones de los iones que permanecen en la disolución

después de que la reacción se completa. Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.122 Las pruebas químicas de cuatro metales A, B, C y D muestran los siguientes resultados.

a) Sólo B y C reaccionan con HCl 0.5 *M* para producir H_2 gaseoso.

b) Cuando se añade B a una solución que contiene los iones de otros metales, se forman A, C y D metálicos.

c) A reacciona con HNO_3 6 *M* pero D no.

Disponga los metales en orden creciente por su capacidad para actuar como agentes reductores. Sugiera cuatro metales que cumplan con estas características.

4.123 Debido a que las reacciones ácido-base y de precipitación analizadas en este capítulo implican especies iónicas, su progreso se puede seguir al medir la conductividad eléctrica de la disolución. Haga coincidir las siguientes reacciones con los diagramas mostrados aquí. La conductividad eléctrica se muestra en unidades arbitrarias.

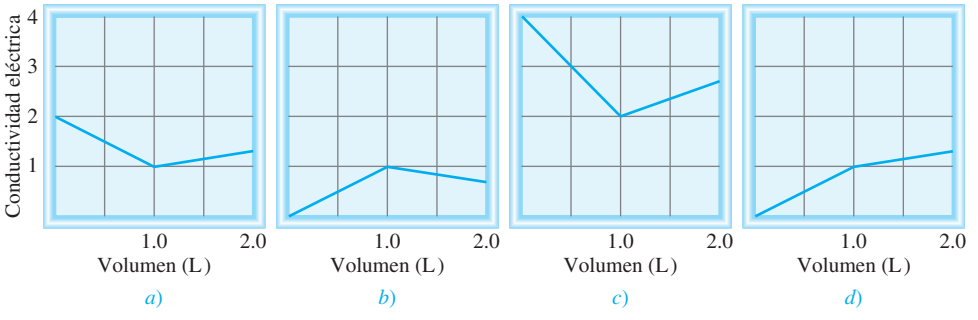
1) Una disolución de KOH 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de CH_3COOH 1.0 *M*.

2) Una disolución de NaOH 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de HCl 1.0 *M*.

3) Una disolución de $BaCl_2$ 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de K_2SO_4 1.0 *M*.

4) Una disolución de NaCl 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de $AgNO_3$ 1.0 *M*.

5) Una disolución de CH_3COOH 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de NH_3 1.0 *M*.



Respuestas a los ejercicios de práctica

4.1 *a*) Insoluble, *b*) insoluble, *c*) soluble. **4.2** $Al^{3+}(ac) + 3OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$. **4.3** *a*) Base de Brønsted. *b*) Ácido de Brønsted. **4.4** *a*) P: +3, F: −1; *b*) Mn: +7, O: −2. **4.5** *a*) Reacción de desplazamiento de hidrógeno, *b*) reacción de combinación, *c*) reacción de desproporción, *d*) reacción de desplazamiento de metal. **4.6** 0.452 *M*. **4.7** 494 mL. **4.8** Diluya 34.2 mL de la disolución stock concentrada a 200 mL.

MISTERIO DE LA *química*

¿Quién asesinó a Napoleón?

Después de su derrota en Waterloo, en 1815, Napoleón se exilió en Santa Elena, una pequeña isla del océano Atlántico, donde pasó los últimos seis años de su vida. En la década de 1960 se analizaron muestras del cabello de Napoleón y se encontró que tenían un alto nivel de arsénico, lo cual sugería que posiblemente fue envenenado. Los sospechosos principales eran el gobernador de Santa Elena, con quien Napoleón no se llevaba bien, y la familia real francesa, que quería evitar su regreso a Francia.

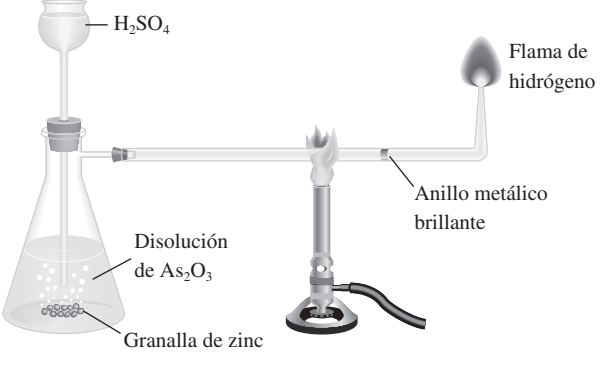
El arsénico elemental no es peligroso. El veneno comúnmente utilizado es en realidad óxido de arsénico(III), As_2O_3, un compuesto blanco que se disuelve en agua, no tiene sabor y es difícil de detectar si se administra durante largo tiempo. Alguna vez, a éste se le conoció como "el polvo de la herencia" porque podía añadirse al vino del abuelo para apresurar su muerte y así ¡el nieto podría heredar los bienes!

En 1832, el químico inglés James Marsh desarrolló un procedimiento para detectar arsénico. En esta prueba, que ahora lleva el nombre de Marsh, se combina el hidrógeno formado por la reacción entre zinc y ácido sulfúrico con una muestra del supuesto veneno. Si hay As_2O_3 presente, reac-

ciona con el hidrógeno y forma arsina (AsH_3), un gas tóxico. Cuando la arsina gaseosa se calienta, se descompone y forma arsénico, que se reconoce por su brillo metálico. La prueba de Marsh es un medio de disuasión efectivo para evitar los homicidios con As_2O_3, pero se inventó demasiado tarde para ayudar a Napoleón si es que, en efecto, hubiera sido víctima de envenenamiento intencional con arsénico.

En los inicios de la década de 1990, surgieron dudas acerca de la teoría de conspiración en la muerte de Napoleón debido a que se encontró una muestra del papel tapiz de su estudio que contenía arsenato de cobre ($CuHAsO_4$), un pigmento verde que se utilizaba comúnmente en la época de Napoleón. Se ha sugerido que el clima húmedo de Santa Elena promovió el crecimiento de moho en el papel tapiz. Para librarse del arsénico, el moho pudo haberlo convertido en trimetilarsina [$(CH_3)_3As$], un compuesto volátil y muy venenoso. La exposición prolongada a estos vapores pudo haber deteriorado la salud de Napoleón, lo que explicaría la presencia de arsénico en su cuerpo, aunque no haya sido la causa principal de su muerte. Esta interesante teoría se apoya en el hecho de que los invitados asiduos de Napoleón sufrían trastornos gastrointestinales y otros síntomas de envenenamiento con arsénico, pero su salud mejoraba cuando pasaban muchas horas trabajando en el jardín, el principal pasatiempo en la isla.

Posiblemente nunca se sabrá si Napoleón murió por envenenamiento intencional o accidental con arsénico, pero este ejercicio de práctica de detectives de la historia aporta un ejemplo fascinante del uso del análisis químico. Éste no sólo se utiliza en la ciencia forense, sino también tiene una función esencial en el intento de abarcar desde la investigación pura hasta las aplicaciones prácticas, como el control de calidad de productos comerciales y el diagnóstico clínico.



Dispositivo para la prueba de Marsh. El ácido sulfúrico se adiciona a zinc metálico y a una disolución que contiene óxido de arsénico(III). El hidrógeno que se produce reacciona con As_2O_3 para producir arsina (AsH_3). Al calentarse, la arsina se descompone en arsénico elemental, que tiene una apariencia metálica, y en hidrógeno gaseoso.

Mechón del cabello de Napoleón.

Indicios químicos

1. El arsénico en el cabello de Napoleón se detectó mediante una técnica llamada *activación de neutrones*. Cuando el As-75 se bombardea con neutrones de alta energía, se convierte en el isótopo radiactivo As-76. La energía de los rayos γ emitidos por el isótopo radiactivo es característica del arsénico y la intensidad de los rayos determina cuánto arsénico se encuentra presente en la muestra. Con esta técnica se pueden detectar cantidades tan pequeñas como 5 ng (5×10^{-9} g) de arsénico por 1 g de material. *a*) Escriba los símbolos para los dos isótopos de As, mostrando el número de masa y el número atómico. *b*) Mencione dos ventajas del análisis del contenido de arsénico por activación de neutrones en lugar del análisis químico.
2. El arsénico no es un elemento esencial para el cuerpo humano. *a*) De acuerdo con la posición que tiene en la tabla periódica, sugiera la causa de su toxicidad. *b*) Aparte del cabello, ¿dónde más se podría buscar la acumulación del elemento si se sospecha envenenamiento con arsénico?
3. La prueba de Marsh para el arsénico implica los siguientes pasos: *a*) La generación de hidrógeno gaseoso cuando se añade ácido sulfúrico al zinc. *b*) La reacción del hidrógeno con óxido de As(III) para producir arsina. *c*) La transformación de arsina en arsénico por calentamiento. Escriba las ecuaciones que representan estos pasos e identifique el tipo de reacción en cada uno.

Teoría cuántica y la estructura electrónica de los átomos

"Luces de neón" es un término genérico para la emisión atómica en la que participan varios gases nobles, mercurio y fósforo. La luz ultravioleta proveniente de átomos de mercurio excitados provoca que los tubos con revestimiento de fósforo emitan una luz fluorescente blanca y de otros colores.
Los modelos muestran átomos de helio, neón, argón y mercurio.

5

5.1 De la física clásica a la teoría cuántica

Los primeros intentos de los físicos del siglo XIX para comprender el comportamiento de los átomos y de las moléculas no fueron exitosos del todo. Al suponer que las moléculas se comportan como pelotas que rebotan, los físicos fueron capaces de predecir y explicar algunos fenómenos macroscópicos, como la presión que ejerce un gas. Sin embargo, este modelo no informaba del todo la estabilidad de las moléculas; es decir, no podía explicar qué fuerzas mantenían unidos a los átomos. Pasó mucho tiempo para que se descubriera (y aún más para que se aceptara) que las propiedades de los átomos y de las moléculas *no* son gobernadas por las mismas leyes físicas que rigen a los objetos más grandes.

La nueva era de la física comenzó en 1900 con el joven físico alemán Max Planck.[1] Al examinar los datos de la radiación que emitían los sólidos calentados a diferentes temperaturas, Planck descubrió que los átomos y las moléculas emiten energía sólo en cantidades discretas o *cuanto*. Los físicos siempre habían supuesto que la energía era un proceso continuo y que en el proceso de radiación se podía liberar cualquier cantidad de energía. La *teoría cuántica* de Planck revolucionó la física. Sin duda, la serie de investigaciones que siguió a este descubrimiento modificó para siempre el concepto de la naturaleza.

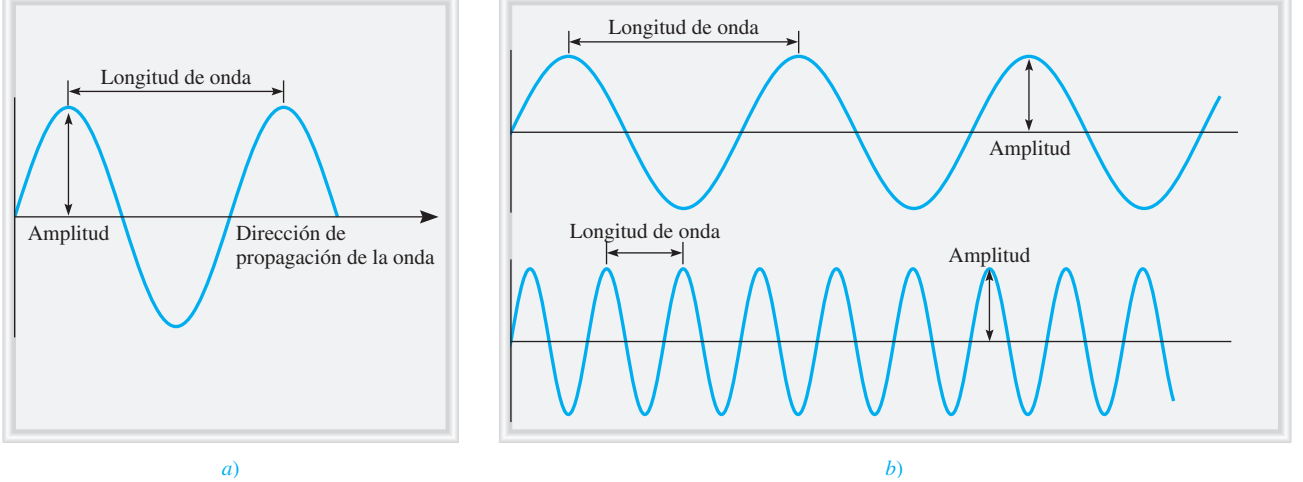
Propiedades de las ondas

Figura 5.1 Ondas de agua oceánica.

Para comprender la teoría cuántica de Planck es necesario tener cierto conocimiento acerca de la naturaleza de las ondas. Podemos pensar en una ***onda*** como una *alteración vibrátil mediante la cual se transmite la energía*. Las propiedades básicas de una onda se ilustran con un tipo muy conocido de ondas: las del agua (figura 5.1). La variación regular de las crestas y los valles hace posible percibir la propagación de las ondas.

Las propiedades características de las ondas son su longitud y altura, así como el número de ondas que pasan por determinado punto en un segundo (figura 5.2). La ***longitud de onda***, λ (lambda), es la *longitud entre puntos iguales de ondas sucesivas*. La ***frecuencia***, υ (nu), es el *número de ondas que pasan por un punto particular en un segundo*. La ***amplitud*** de la onda es la *longitud vertical de la línea media de una onda a su cresta o a su valle*.

[1] Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947). Físico alemán. Planck recibió el premio Nobel de Física en 1918 por su teoría cuántica. También realizó contribuciones importantes en termodinámica y otras áreas de la física.



a) *b*)

Figura 5.2 *a*) Longitud de onda y amplitud. *b*) Dos ondas que tienen diferentes longitud de onda y frecuencia. La longitud de onda de la onda superior es tres veces mayor que la de la onda inferior, pero su frecuencia es sólo un tercio de la que tiene la onda inferior. Ambas tienen la misma rapidez y amplitud.

La rapidez es otra de las propiedades importantes de una onda, que depende del tipo de onda y del medio en el cual viaja (por ejemplo, aire, agua o vacío). La rapidez (u) de una onda es el producto de su longitud y frecuencia:

$$u = \lambda\nu \tag{5.1}$$

El concepto esencial de la ecuación (5.1) se comprende mejor cuando analizamos las dimensiones físicas contenidas en los tres términos. La longitud de onda (λ) expresa la longitud de la onda, o longitud/onda. La frecuencia (ν) representa el número de ondas que pasan por un punto de referencia por unidad de tiempo, es decir, ondas/tiempo. Por tanto, el producto de estos términos tiene las dimensiones de longitud/tiempo, que es rapidez:

$$\frac{\text{longitud}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{longitud}}{\cancel{\text{onda}}} \times \frac{\cancel{\text{ondas}}}{\text{tiempo}}$$

La longitud de onda se expresa de manera regular en unidades de metros, centímetros o nanómetros, y la frecuencia se mide en hertz (Hz), donde

$$1\ \text{Hz} = 1\ \text{ciclo/s}$$

El término "ciclo" se omite y la frecuencia se expresa como, por ejemplo, 25/s o 25s^{-1} (que se lee "25 por segundo").

Radiación electromagnética

Existen muchos tipos de ondas, como las del agua, del sonido y de la luz. En 1873, James Clerk Maxwell propuso que la luz visible se compone de ondas electromagnéticas. De acuerdo con esta teoría, una ***onda electromagnética*** *tiene un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético*. Ambos tienen la misma longitud de onda y frecuencia y, por tanto, igual rapidez, pero viajan en planos perpendiculares entre sí (figura 5.3). La trascendencia de la teoría de Maxwell estriba en que aporta una descripción matemática del comportamiento general de la luz. En particular, el modelo de Maxwell describe con exactitud cómo se puede propagar la energía en forma de radiación a través del espacio como una vibración de campos magnético y eléctrico. La ***radiación electromagnética*** es la *emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas*.

Las ondas sonoras y las del agua no son ondas electromagnéticas, pero los rayos X y las ondas de radio sí lo son.

Las ondas electromagnéticas viajan a 3.00×10^8 metros por segundo o 186 000 millas por segundo en el vacío (cantidades redondeadas). Esta rapidez varía según el medio, pero no lo suficiente para modificar de manera sustancial los cálculos. Por convención, la rapidez de las ondas electromagnéticas, que comúnmente se llama *rapidez de la luz*, se expresa con el símbolo c. La longitud de onda de las ondas electromagnéticas se expresa comúnmente en nanómetros (nm).

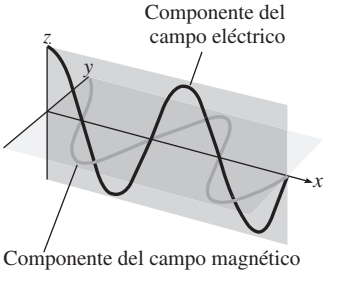


Figura 5.3 Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética. Ambos componentes tienen la misma longitud de onda, frecuencia y amplitud, pero vibran en dos planos recíprocamente perpendiculares.

EJEMPLO 5.1

La longitud de onda de la luz verde de un semáforo es de alrededor de 522 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

Estrategia Se nos proporciona la longitud de onda de una onda electromagnética y se nos pide calcular su frecuencia. Al reorganizar la ecuación (5.1) y reemplazar u con c (rapidez de la luz) resulta

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

(*continúa*)

Solución Debido a que la rapidez de la luz se da en metros por segundo, es conveniente primero convertir la longitud de onda en metros. Recuerde que 1 nm = 1×10^{-9} m. Escribimos

$$\lambda = 522 \text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9}}{1 \text{ nm}} = 522 \times 10^{-9} \text{ m}$$
$$= 5.22 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Al sustituir la longitud de onda y la velocidad de la luz (3.00×10^8 m/s), la frecuencia es

$$v = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{5.22 \times 10^{-7} \text{ m}}$$
$$= 5.75 \times 10^{14} \text{/s, o } 5.75 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Verificación La respuesta muestra que cada segundo pasan 5.75×10^{14} ondas por un punto fijo cada segundo. Esta alta frecuencia concuerda con la enorme rapidez de la luz.

Problema similar: 5.7.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de una onda electromagnética que tiene una frecuencia de 3.64×10^7 Hz?

La figura 5.4 muestra diversos tipos de radiación electromagnética con distinta longitud de onda y frecuencia. Las ondas largas de radio se transmiten mediante grandes antenas, como las que se utilizan en las telecomunicaciones. Las ondas de luz visible, más cortas,

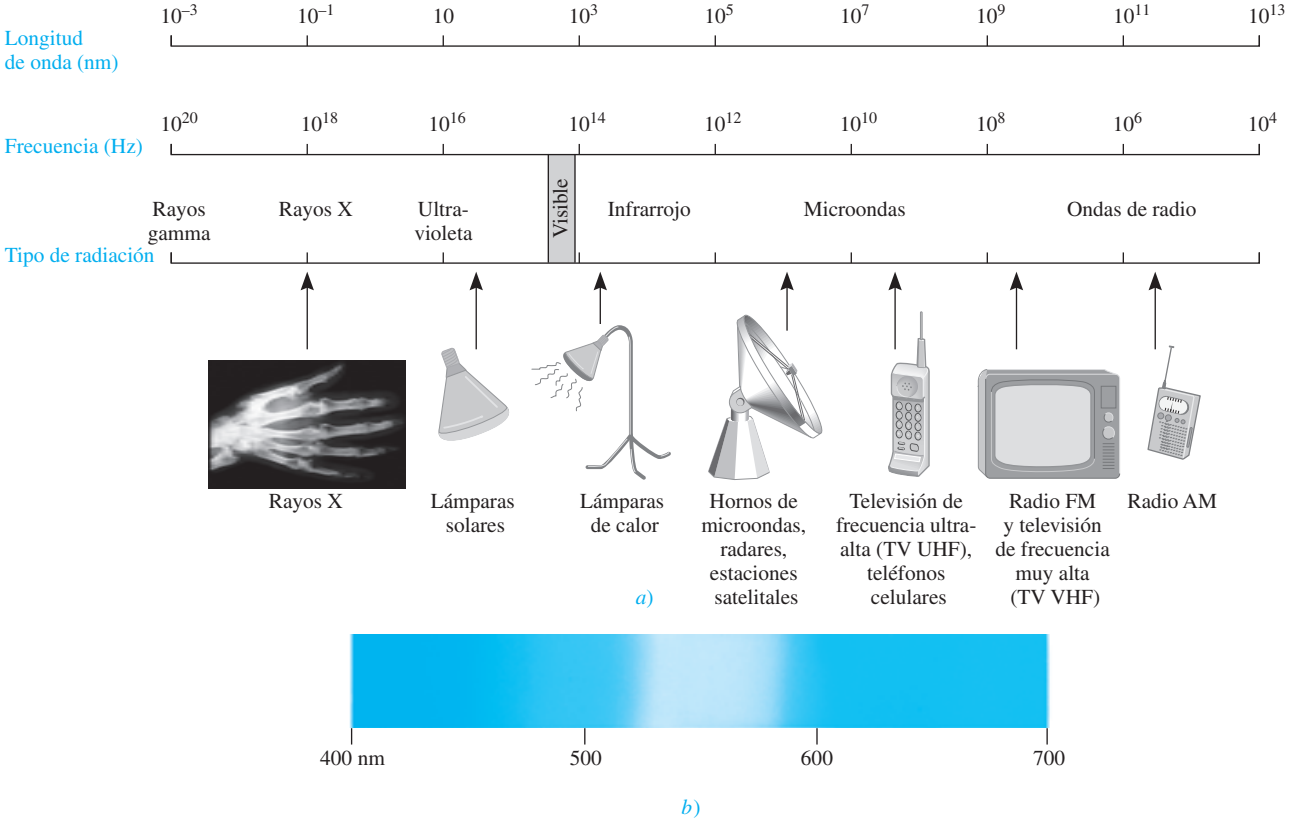


Figura 5.4 *a*) Tipos de radiación electromagnética. Los rayos gamma tienen la longitud de onda más corta y la frecuencia más alta; las ondas de radio tienen la longitud de onda más larga y la frecuencia más baja. Cada tipo de radiación abarca un intervalo específico de longitudes de onda (y frecuencias). *b*) La luz visible abarca longitudes de onda que van desde 400 nm hasta 700 nm.

se deben al movimiento de los electrones en los átomos y moléculas. Las ondas más cortas, que también tienen la frecuencia más alta, se relacionan con los rayos γ (gamma), que se forman durante los cambios ocurridos dentro del núcleo del átomo. Como veremos en seguida, a medida que aumenta la frecuencia, la radiación es más energética. Así, la radiación ultravioleta, los rayos X y los rayos γ son radiaciones de alta energía.

Teoría cuántica de Planck

Cuando los sólidos se someten a calentamiento emiten radiación electromagnética que abarca una amplia gama de longitudes de onda. La luz rojiza tenue de un calentador eléctrico o la luz blanca brillante de una lámpara de tungsteno son algunos ejemplos de radiación que emiten los sólidos calentados.

Las mediciones hechas en la última parte del siglo XIX mostraron que la cantidad de energía radiante que emitía un objeto a cierta temperatura dependía de su longitud de onda. Sin embargo, la explicación de esta dependencia con la teoría ondulatoria establecida y con las leyes de la termodinámica no era del todo satisfactoria. Una de las teorías explicaba la dependencia de la longitud de onda corta pero no la de longitudes de onda más largas. Otra teoría explicaba la dependencia de longitudes más largas, pero no la de las cortas. Era como si faltara algo fundamental en las leyes de la física clásica.

Planck resolvió el problema con una suposición que se apartaba en forma radical de los conceptos establecidos. La física clásica asumía que los átomos y las moléculas emitían (o absorbían) cualquier cantidad arbitraria de energía radiante. En cambio, Planck proponía que los átomos y las moléculas emitían (o absorbían) energía sólo en cantidades discretas, como pequeños paquetes o cúmulos. A la *mínima cantidad de energía que se podía emitir (o absorber) en forma de radiación electromagnética*, Planck la llamó ***cuanto***. La energía E de sólo un cuanto de energía está dada por

$$E = h\upsilon \tag{5.2}$$

donde h es la *constante de Planck* y υ es la frecuencia de radiación. El valor de la constante de Planck es 6.63×10^{-34} J · s. Debido a que $\upsilon = c/\lambda$, la ecuación (5.2) también se puede expresar de la siguiente manera

$$E = h\frac{c}{\lambda} \tag{5.3}$$

De acuerdo con la teoría cuántica, la energía siempre se emite en múltiplos de $h\upsilon$; por ejemplo, $h\upsilon$, $2\ h\upsilon$, $3\ h\upsilon$, . . . , etc., pero nunca en cantidades como $1.67\ h\upsilon$ o $4.98\ h\upsilon$. Cuando Planck presentó su teoría, no podía explicar por qué las energías debían ser fijas (finitas), o cuantizadas. Sin embargo, con esta hipótesis no tuvo problemas para correlacionar los datos experimentales de las emisiones de los sólidos en *toda* la gama de longitudes de onda; todas se explicaban con la teoría cuántica.

La idea de que la energía debía estar cuantizada o "empaquetada" tal vez parezca extraña, pero el concepto cuántico tiene muchas analogías. Por ejemplo, una carga eléctrica también está cuantizada; sólo puede haber múltiplos enteros de e, la carga del electrón. La materia misma está cuantizada, por el número de electrones, protones y neutrones, y el número de átomos que hay en una muestra de materia también debe ser un entero. Del mismo modo, el sistema monetario de Estados Unidos está basado en un "cuanto" de valor, el penny o centavo de dólar. Incluso los procesos que suceden en los organismos vivos están cuantizados. Los huevos que pone una gallina son cuantizados, y una gata preñada puede parir un número entero de gatitos, nunca una mitad o tres cuartos de un gatito.

Revisión de conceptos

¿Por qué hay radiación sólo en los UV pero no en la región visible o infrarroja responsable del bronceado?

5.2 El efecto fotoeléctrico

En 1905, sólo cinco años después de que Planck presentara su teoría cuántica, Albert Einstein[2] la utilizó para resolver otro misterio en la física: el ***efecto fotoeléctrico***, un fenómeno en el que los *electrones son expulsados desde la superficie de ciertos metales que se han expuesto a la luz de al menos determinada frecuencia mínima*, y que se conoce como *frecuencia umbral* (figura 5.5). El número de electrones liberados, no su energía, era proporcional a la intensidad (o brillantez) de la luz. No importaba qué tan intensa fuera la luz, los electrones no se liberaban cuando la frecuencia no llegaba al umbral.

La teoría de la onda de luz no podía explicar el efecto fotoeléctrico, pero Einstein partió de una extraordinaria hipótesis al considerar que un rayo de luz es, en realidad, un torrente de partículas. Tomando como punto de partida la teoría cuántica de Planck, Einstein dedujo que cada una de estas *partículas de luz*, que ahora se conocen como ***fotones***, debe poseer una energía E, de acuerdo con la ecuación

La ecuación para la energía del fotón tiene la misma forma que la ecuación (5.2) porque, como veremos más adelante, la radiación electromagnética se emite y se absorbe en forma de fotones.

$$E = h\upsilon$$

donde υ es la frecuencia de la luz.

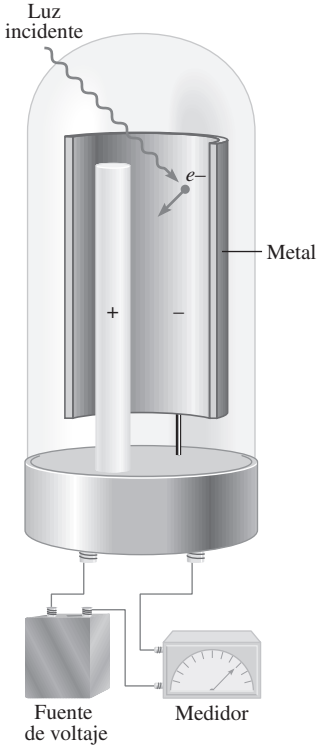


Figura 5.5 Aparato para estudiar el efecto fotoeléctrico. La luz de cierta frecuencia cae sobre una superficie metálica limpia. El electrodo positivo atrae hacia sí los electrones expulsados. Un detector registra el flujo de electrones. Los medidores de luz que se utilizan en las cámaras fotográficas se basan en el efecto fotoeléctrico.

EJEMPLO 5.2

Calcule la energía (en joules) de: *a*) un fotón con una longitud de onda de 5.00×10^4 nm (región infrarroja) y *b*) un fotón que tiene una longitud de onda de 5.00×10^{-2} nm (región de los rayos X).

Estrategia Tanto en *a*) como en *b*) se nos proporciona la longitud de onda de un fotón y se nos pide calcular su energía por medio de la ecuación (5.3). La constante de Planck se da en el texto.

Solución *a*) A partir de la ecuación (5.3),

$$\begin{aligned} E &= h\frac{c}{\lambda} \\ &= \frac{(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\ \text{m/s})}{(5.00\times10^{4}\ \text{nm})\dfrac{1\times10^{-9}\ \text{m}}{1\ \text{nm}}} \\ &= 3.98\times10^{-21}\ \text{J} \end{aligned}$$

Ésta es la energía de un solo fotón con una longitud de onda de 5.00×10^4 nm.

b) Siguiendo el mismo procedimiento que en *a*), podemos mostrar que la energía del fotón que tiene una longitud de onda de 5.00×10^{-2} nm es de 3.98×10^{-15} J.

(*continúa*)

[2] Albert Einstein (1879-1955). Físico de origen alemán. Es considerado por muchos uno de los dos físicos más grandes que el mundo ha conocido (el otro fue Isaac Newton). Los tres ensayos (sobre la relatividad especial, el movimiento browniano y el efecto fotoeléctrico) que publicó en 1905 mientras trabajaba como asistente técnico en una oficina suiza de patentes en Berna influyeron profundamente en el desarrollo de la física. Recibió el premio Nobel de Física en 1921 por su explicación del efecto fotoeléctrico.

Verificación Como la energía de un fotón aumenta conforme disminuye la longitud de onda, observamos que un fotón de "rayos X" es 1×10^6, o un millón de veces, más energético que un fotón "infrarrojo".

Problema similar: 5.15.

Ejercicio de práctica La energía de un fotón es de 5.87×10^{-20} J. ¿Cuál es su longitud de onda en nanómetros?

Los electrones se mantienen unidos en el metal por fuerzas de atracción y, para emitirlos, se necesita una luz que tenga una frecuencia suficientemente alta (es decir, una energía suficiente). El rayo de luz que incide sobre una superficie metálica puede compararse con la descarga de un rayo de partículas, fotones, sobre los átomos del metal. Si la frecuencia de los fotones es de una magnitud tal que $h\upsilon$ es exactamente igual a la energía de enlace de los electrones en el metal, entonces la luz tendrá la energía suficiente para emitirlos. Con una luz de mayor frecuencia, los electrones no sólo serán emitidos, también adquirirán cierta energía cinética. Esto se resume en la siguiente ecuación

$$h\upsilon = \text{KE} + W \tag{5.4}$$

donde KE es la energía cinética del electrón emitido y W es la función del trabajo, que es una medida de cuán fuerte están unidos los electrones en el metal. La ecuación (5.4) puede reescribirse como

$$\text{KE} = h\upsilon - W$$

para mostrar que, cuanto más energético sea el fotón (es decir, cuanto mayor sea su frecuencia), mayor será la energía cinética del electrón emitido.

Ahora consideremos dos rayos de luz que tienen la misma frecuencia (que es mayor que la frecuencia umbral) pero diferentes intensidades. El rayo de luz más intenso consta de un mayor número de fotones; por consiguiente, emite más electrones de la superficie del metal que el rayo de luz más débil. Así que cuanto más intensa sea la luz, mayor será el número de electrones emitidos por el metal de prueba; a mayor frecuencia de la luz, mayor energía cinética de los electrones emitidos.

EJEMPLO 5.3

La función de trabajo del metal cesio es de 3.42×10^{-19} J. *a*) Calcule la frecuencia mínima de luz requerida para liberar electrones del metal. *b*) Calcule la energía cinética del electrón expulsado si se usa luz de frecuencia 1.00×10^{15} s^{-1} para irradiar el metal.

Estrategia *a*) La relación entre la función de trabajo de un elemento y la frecuencia de la luz está dada por la ecuación (5.4). La frecuencia mínima de la luz necesaria para desprender el electrón es el punto en que la energía cinética del electrón expulsado es cero. *b*) Si se conoce tanto la función de trabajo como la frecuencia de la luz, podemos hallar el valor de la energía cinética del electrón expulsado.

Solución *a*) Si KE = 0 en la ecuación (5.4), escribimos

$$h\upsilon = W$$

(*continúa*)

Por tanto,

$$\nu = \frac{W}{h} = \frac{3.42\times10^{-19}\ \text{J}}{6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}$$
$$= 5.16\times10^{14}\ s^{-1}$$

b) Al reordenar la ecuación (5.4) se tiene

$$\text{KE} = h\nu - W$$
$$= (6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(1.00\times10^{15}\ \text{s}^{-1}) - 3.42\times10^{-19}\ \text{J}$$
$$= 3.21\times10^{-19}\ \text{J}$$

Comprobación La energía cinética del electrón expulsado (3.21×10^{-19} J) es menor que la energía del fotón (6.63×10^{-19} J). Por tanto, la respuesta es razonable.

Problemas similares: 5.21, 5.22.

Ejercicio de práctica La función de trabajo del metal titanio es de 6.93×10^{-19} J. Calcule la energía cinética de los electrones expulsados si se utiliza luz de frecuencia $2.50 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1}$ para irradiar el metal.

La teoría de Einstein acerca de la luz significó un dilema para los científicos. Por un lado, dicha teoría explicaba satisfactoriamente el efecto fotoeléctrico. Pero, por el otro, la teoría de partícula de la luz no era consistente con su conocido comportamiento de onda. La única forma de resolver este dilema era aceptar la idea de que la luz posee propiedades *tanto* de partícula *como* de onda. Acorde con el tipo de experimento, la luz se comporta como onda o como torrente de partículas. Este concepto se apartaba en forma radical de lo que pensaban los físicos sobre la materia y la radiación, y tomó mucho tiempo para que se aceptara. En la sección 5.4 veremos que la naturaleza dual (partículas y ondas) no es exclusiva de la luz, sino que es característica de toda la materia, incluidos los electrones.

Revisión de conceptos

Una superficie metálica limpia se irradia con luz de tres diferentes longitudes de onda λ_1, λ_2 y λ_3. Las energías cinéticas de los electrones expulsados son las siguientes: λ_1: 2.9×10^{-20} J; λ_2: aproximadamente cero; λ_3: 4.2×10^{-19} J. ¿Cuál luz tiene la longitud de onda menor y cuál la mayor?

5.3 Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno

Las investigaciones de Einstein prepararon el camino para resolver otro "misterio" de la física del siglo XIX: los espectros de emisión de los átomos.

Espectros de emisión

Desde el siglo XVII, época en que Newton demostró que la luz solar está formada de diversos componentes de color que al volver a combinarlos producen la luz blanca, los físicos y químicos ya habían estudiado las características de los ***espectros de emisión***, es decir, los *espectros continuos o de líneas de radiación emitida por las sustancias*. Es posible observar un espectro de emisión de una sustancia al "energizar" una muestra de material mediante energía térmica, o bien con alguna otra forma de energía (como una descarga eléctrica de alto voltaje). Así, una barra de hierro calentada al "rojo" o al "blanco" incandescente, recién sacada de la fuente de calentamiento, emite un resplandor característico. Este resplandor es la parte del espectro

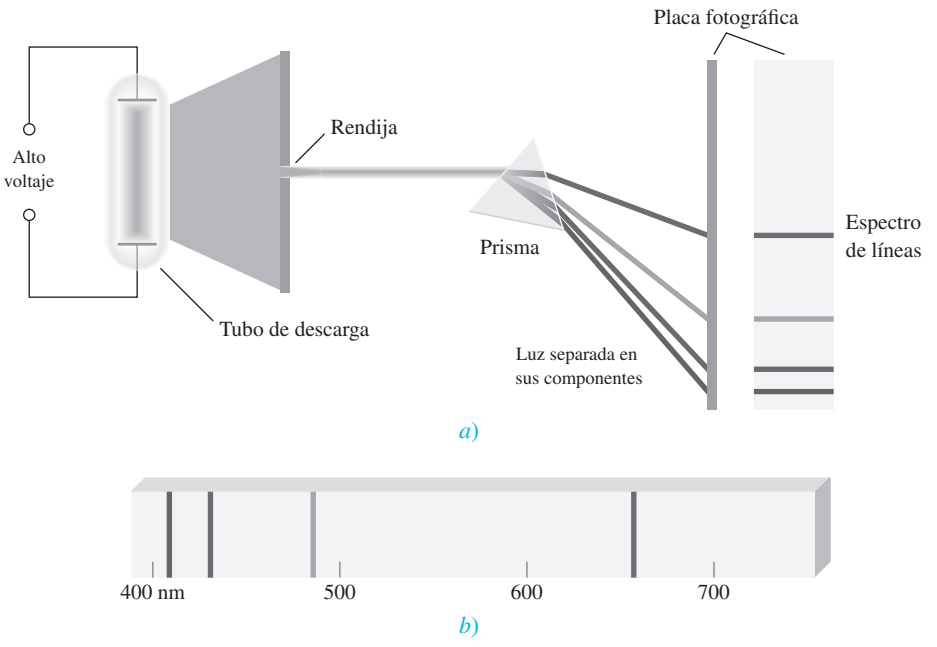
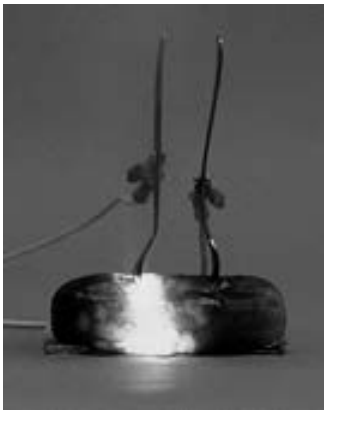


Figura 5.6 *a*) Dispositivo experimental para estudiar los espectros de emisión de átomos y moléculas. El gas en estudio se encuentra en un tubo de descarga que contiene dos electrodos. Al fluir los electrones del electrodo negativo al electrodo positivo, chocan con el gas. Este proceso de choque finalmente provoca la emisión de la luz por parte de los átomos (o moléculas). La luz emitida se separa en sus componentes por medio de un prisma. Cada componente se enfoca en una posición definida, de acuerdo con su longitud de onda, y da lugar a una imagen colorida sobre la placa fotográfica. Las imágenes se denominan líneas espectrales. *b*) Espectro de emisión de líneas de los átomos de hidrógeno.

visible para el ojo humano. El calor de esta misma barra representa otra parte de su espectro de emisión: la región infrarroja. Los espectros de emisión de los sólidos calentados tienen una característica común con el espectro solar: ambos son continuos; esto es, todas las longitudes de onda de la luz visible están representadas en estos espectros (vea la región visible en la figura 5.4).

Por su parte, los espectros de emisión de los átomos en fase gaseosa no muestran una distribución continua de longitudes de onda del rojo al violeta; más bien, los átomos producen líneas brillantes en distintas partes del espectro visible. Estos ***espectros de líneas*** corresponden a la *emisión de la luz sólo a ciertas longitudes de onda*. La figura 5.6 muestra un esquema de un tubo de descarga que se emplea para estudiar los espectros de emisión; en la figura 5.7 se muestra el resplandor que emiten los átomos de hidrógeno en un tubo de descarga.

Cada elemento tiene un espectro de emisión único. Las líneas características de un espectro atómico se emplean en el análisis químico para identificar átomos desconocidos, de la misma forma en que las huellas digitales sirven para identificar a una persona. Cuando las líneas del espectro de emisión de un elemento conocido coinciden exactamente con las de una muestra desconocida, es posible establecer la identidad de esta muestra. Aunque ya se sabía que este procedimiento sería útil en el análisis químico, el origen de estas líneas se desconocía a principios del siglo XX. En la figura 5.8 se muestran los espectros de emisión de algunos elementos.



Cuando se aplica un alto voltaje entre los tenedores, algunos de los iones de sodio en el pepinillo se convierten en átomos de sodio en estado excitado. Estos átomos emiten la luz amarilla característica conforme se relajan hasta volver a su estado fundamental.

Espectro de emisión del átomo de hidrógeno

En 1913, poco después de los descubrimientos de Planck y Einstein, el físico danés Niels Bohr[3] dio a conocer una explicación teórica del espectro de emisión del átomo de hidrógeno. El tratamiento de Bohr es muy complejo y no se considera correcto en todos sus detalles. Por ello, aquí sólo nos concentraremos en los planteamientos importantes y en los resultados finales que explican la posición de las líneas espectrales.

[3] Niels Henrik David Bohr (1885-1962). Físico danés. Uno de los fundadores de la física moderna, recibió el premio Nobel de Física en 1922 por su teoría que explicaba el espectro del átomo de hidrógeno.

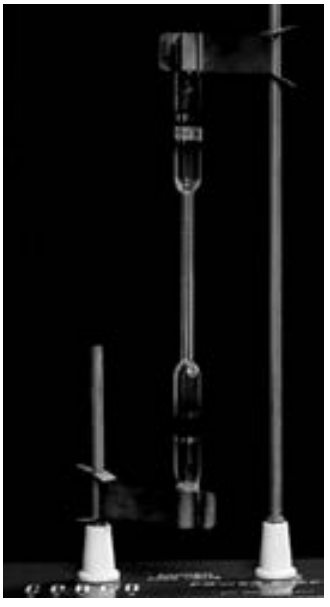


Figura 5.7 Los átomos de hidrógeno emiten un resplandor en un tubo de descarga. Éste es resultado de la combinación de los colores emitidos en el espectro visible.

Cuando Bohr abordó por primera vez este problema, los físicos ya sabían que los átomos estaban formados de electrones y protones. Consideraban al átomo como una unidad donde los electrones giraban alrededor del núcleo en órbitas circulares a gran velocidad. Este modelo resultaba atractivo porque semejaba el movimiento de los planetas alrededor del Sol. Se suponía que en el átomo de hidrógeno, la atracción electrostática entre el protón positivo "solar" y el electrón negativo "planetario" empujaba al electrón hacia el interior, y que esta fuerza se contrarrestaba por la aceleración externa debida al movimiento circular del electrón.

Sin embargo, de acuerdo con las leyes de la física clásica, un electrón que se mueve en la órbita del átomo de hidrógeno experimentaría una aceleración hacia el núcleo al emitir energía en forma de ondas electromagnéticas. Por tanto, tal electrón rápidamente se movería en espiral hacia el núcleo y se destruiría junto con el protón. Para explicar por qué esto no sucede, Bohr postuló que el electrón sólo puede ocupar ciertas órbitas de energías específicas. En otras palabras, las energías del electrón están cuantizadas. Un electrón en cualquiera de las órbitas permitidas no se moverá en espiral hacia el núcleo y, por tanto, no radiará energía. Bohr atribuyó la emisión de radiación de un átomo de hidrógeno energizado, a la caída del electrón de una órbita de energía superior a una inferior y a la emisión de un cuanto de energía (fotón) en forma de luz (figura 5.9). Así demostró que las energías que tiene el electrón en el átomo de hidrógeno están dadas por

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \tag{5.5}$$

donde R_H, la constante de Rydberg[4] para el átomo de hidrógeno tiene un valor de 2.18×10^{-18} J. El número n, denominado número cuántico principal, es un entero que tiene valores de $n = 1, 2, 3, \ldots$

[4] Johannes Robert Rydberg (1854-1919). Físico sueco. La principal contribución de Rydberg a la física fue su estudio de los espectros de línea de muchos elementos.

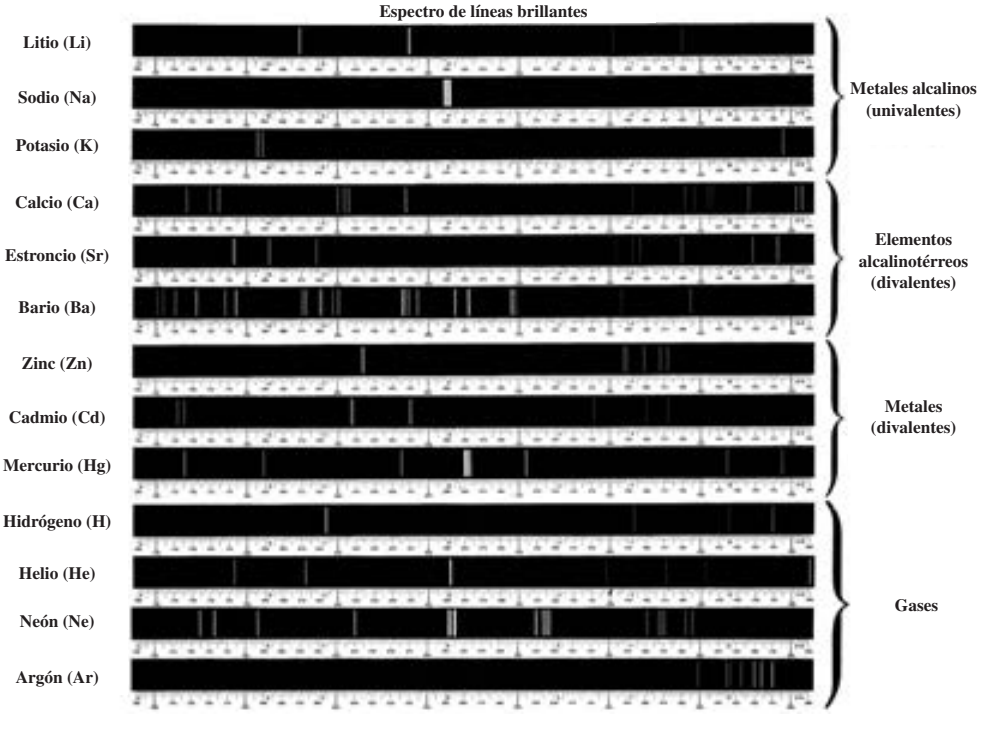


Figura 5.8 Espectros de emisión de diferentes elementos.

El signo negativo en la ecuación (5.5) es una convención arbitraria para indicar que la energía del electrón en el átomo es *menor* que la energía del *electrón libre*, es decir, un electrón situado a longitud infinita del núcleo. A la energía de un electrón libre se le asigna un valor arbitrario de cero. Matemáticamente, esto significa que n tiene un valor infinito en la ecuación (5.5), de manera que $E_\infty = 0$. Cuando el electrón se acerca más al núcleo (cuando n disminuye), E_n aumenta su valor absoluto, pero también lo vuelve más negativo. Su valor más negativo se alcanza cuando $n = 1$ y corresponde al estado energético más estable. Este estado se conoce como ***estado fundamental*** o ***nivel basal***, y corresponde al *estado de energía más bajo de un sistema* (en este caso, un átomo). La estabilidad del electrón disminuye para $n = 2$, 3, . . . Cada uno de estos niveles es un ***estado excitado*** o ***nivel excitado***, y tiene *mayor energía que el estado fundamental*. Se dice que un electrón de hidrógeno está en estado excitado cuando n es mayor que 1. En el modelo de Bohr, el radio de cada órbita circular depende de n^2, de modo que cuando n aumenta desde 1 hasta 2 o 3, el radio de la órbita aumenta muy rápido. Por consiguiente, cuanto mayor sea el estado excitado, el electrón se encuentra más lejos del núcleo (y éste lo retiene con menor fuerza).

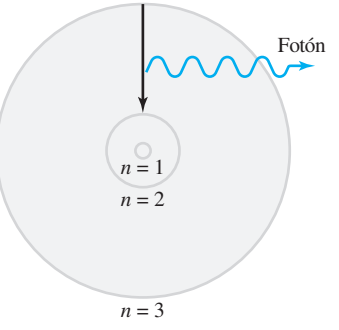


Figura 5.9 Proceso de emisión en un átomo de hidrógeno excitado, según la teoría de Bohr. Un electrón que originalmente se encuentra en una órbita de mayor energía ($n = 3$) cae hacia una órbita de menor energía ($n = 2$). Como resultado, se desprende un fotón con energía $h\nu$. El valor de $h\nu$ es igual a la diferencia de energías entre las dos órbitas ocupadas por el electrón durante el proceso de emisión. Para fines de simplicidad se muestran sólo tres órbitas.

La teoría de Bohr ayuda a explicar el espectro de línea del átomo de hidrógeno. La energía radiante que absorbe el átomo hace que su electrón pase de un estado de energía más bajo (un valor menor que n) a otro estado de mayor energía (caracterizado por un valor mayor que n). Por el contrario, cuando el electrón se mueve desde un estado de mayor energía a otro de menor energía, se emite energía radiante en forma de un fotón. El movimiento cuantizado del electrón desde un estado de energía a otro es análogo al que tiene una pelota de tenis en una escalera (figura 5.10). La pelota puede parar en cualquier peldaño, pero nunca entre éstos. El viaje de la pelota de un peldaño inferior a uno superior demanda energía, pero si pasa de un peldaño más alto a uno más bajo, el proceso libera energía. La cantidad de energía asociada a cada uno de estos cambios está determinada por la longitud que hay entre los peldaños inicial y final. De la misma manera, la cantidad de energía necesaria para mover un electrón en el átomo de Bohr depende de la diferencia de los niveles de energía entre los estados inicial y final.

Para aplicar la ecuación (5.5) al proceso de emisión en un átomo de hidrógeno, supongamos que el electrón está inicialmente en un estado excitado representado por el número cuántico principal n_i. Durante la emisión de radiación, el electrón cae a un estado de energía más bajo caracterizado por el número cuántico principal n_f (los subíndices i y f expresan los estados inicial y final, respectivamente). Este estado de menor energía puede ser otro estado excitado o también el estado fundamental. La diferencia de energía entre los estados inicial y final es

$$\Delta E = E_f - E_i$$

De la ecuación (5.5),

$$E_f = -R_H\left(\frac{1}{n_f^2}\right)$$

y

$$E_i = -R_H\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$$

Por tanto,

$$\Delta E = \left(\frac{-R_H}{n_f^2}\right) - \left(\frac{-R_H}{n_i^2}\right)$$

$$= R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

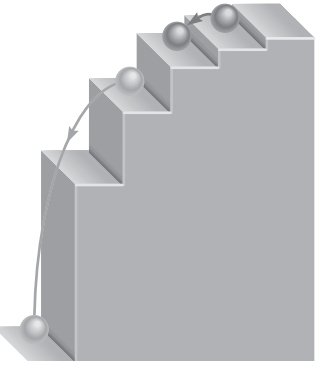


Figura 5.10 Analogía mecánica de los procesos de emisión. La pelota puede descansar en cualquier peldaño pero no entre ellos.

TABLA 5.1 Las diferentes series en el espectro de emisión del hidrógeno atómico

Serie	n_f	n_i	Región del espectro
Lyman	1	2, 3, 4,. . .	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5,. . .	Visible y ultravioleta
Paschen	3	4, 5, 6,. . .	Infrarrojo
Brackett	4	5, 6, 7,. . .	Infrarrojo

Dado que esta transición lleva a la emisión de un fotón de frecuencia υ y energía $h\upsilon$, podemos escribir

$$E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \tag{5.6}$$

Cuando se emite un fotón, $n_i > n_f$. En consecuencia, el término entre paréntesis es negativo y ΔE es negativo (la energía se pierde hacia el área circundante). Cuando se absorbe energía, $n_i < n_f$ y el término entre paréntesis es positivo, por lo que ΔE ahora es positivo. Cada línea del espectro de emisión del átomo de hidrógeno corresponde a determinada transición en este átomo. Cuando analizamos muchos átomos de hidrógeno, observamos todas las transiciones posibles y, por consiguiente, las respectivas líneas espectrales. La brillantez de una línea del espectro depende del número de fotones emitidos con la misma longitud de onda.

El espectro de emisión del hidrógeno abarca una amplia gama de longitudes de onda, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. En la tabla 5.1 se indican las series de transición para el espectro de este átomo que llevan el nombre de sus descubridores. La serie de Balmer fue más fácil de estudiar porque muchas de sus líneas caen en la región visible.

El esquema de la figura 5.9 representa una sola transición. Sin embargo, se obtiene más información cuando las transiciones se expresan como en la figura 5.11. Cada línea horizontal

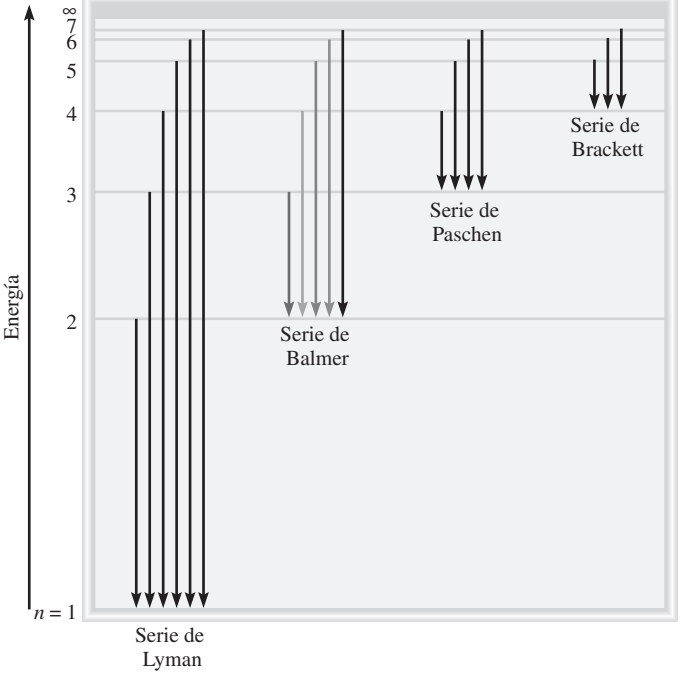


Figura 5.11 Niveles de energía en el átomo de hidrógeno y las diferentes series de emisión. Cada nivel de energía corresponde a la energía asociada al estado energético permitido para una órbita, tal como Bohr lo postuló y se mostró en la figura 5.9. Las líneas de emisión se han nombrado de acuerdo con el esquema en la tabla 5.1.

representa un nivel de energía permitido para el electrón del átomo de hidrógeno; estos niveles se indican con su número cuántico principal.

El ejemplo 5.4 muestra el empleo de la ecuación (5.6).

EJEMPLO 5.4

¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de un fotón emitido durante la transición desde el estado $n_i = 5$ al estado $n_f = 2$ en el átomo de hidrógeno?

Estrategia Tenemos la información de los estados inicial y final en el proceso de emisión. Podemos calcular la energía del fotón emitido mediante la ecuación (5.6). Después, a partir de las ecuaciones (5.2) y (5.1) podemos encontrar el valor de la longitud de onda del fotón. En el texto se proporciona el valor de la constante de Rydberg.

Solución Con base en la ecuación (5.6) escribimos

$$\begin{aligned}\Delta E &= R_H\left(\frac{1}{n_i^2}-\frac{1}{n_f^2}\right)\\ &= 2.18\times10^{-18}\ \text{J}\left(\frac{1}{5^2}-\frac{1}{2^2}\right)\\ &= -4.58\times10^{-19}\ \text{J}\end{aligned}$$

El signo negativo indica que esta energía está asociada al proceso de emisión. Para calcular la longitud de onda omitiremos el signo menos de ΔE porque la longitud de onda del fotón debe ser positiva. Debido a que $\Delta E = h\nu$ o $\nu = \Delta E/h$ podemos calcular la longitud de onda del fotón mediante

El signo negativo es congruente con el convenio de que la energía se desprende hacia el área circundante.

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{c}{\nu}\\ &= \frac{ch}{\Delta E}\\ &= \frac{(3.00\times10^8\ \text{m/s})(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})}{4.58\times10^{-19}\ \text{J}}\\ &= 4.34\times10^{-7}\ \text{m}\\ &= 4.34\times10^{-7}\ \text{m}\times\left(\frac{1\ \text{nm}}{1\times10^{-9}\ \text{m}}\right) = 434\ \text{nm}\end{aligned}$$

Verificación La longitud de onda se encuentra en la región visible de la región electromagnética (vea la figura 5.4). Esto coincide con el hecho de que, como $n_f = 2$, esta transición da origen a una línea espectral en la serie de Balmer (vea la figura 5.6).

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de un fotón emitido durante la transición del estado $n_i = 6$ al estado $n_f = 4$ en el átomo de H?

Problemas similares: 5.31, 5.32.

Revisión de conceptos

Calcule la energía necesaria para ionizar un átomo de hidrógeno en su estado fundamental. [Aplique la ecuación (5.6) para un proceso de absorción.]

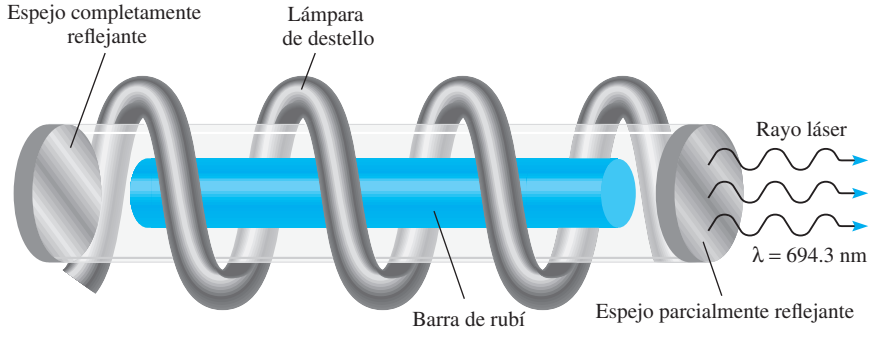
El ensayo de Química en acción de la página siguiente analiza un tipo especial de emisión atómica: los láser.

QUÍMICA *en acción*

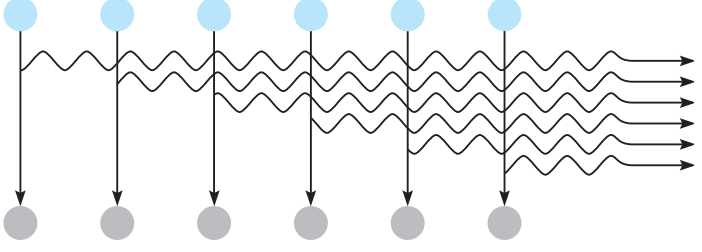
Láser: la luz esplendorosa

La palabra *láser* es el acrónimo del término en inglés *light amplification by stimulated emission of radiation* (amplificación de la luz mediante la emisión estimulada de radiación). Se trata de un tipo especial de luz que implica ya sea átomos o moléculas. Desde su descubrimiento en 1960, el láser se ha utilizado en numerosos sistemas diseñados para operar en el estado gaseoso, líquido o sólido. Estos sistemas emiten radiación con longitudes de onda que varían del infrarrojo hasta el visible y el ultravioleta. La aparición del láser ha revolucionado verdaderamente la ciencia, la medicina y la tecnología.

El láser de rubí fue el primer láser que se conoció. El rubí es un mineral de un color intenso que contiene corindón, Al_2O_3, en el cual una parte de los iones Al^{3+} se ha reemplazado por iones Cr^{3+}. Para excitar a los átomos de cromo a un nivel más alto, se utiliza una lámpara de destello. Como



Emisión de luz láser a través de un láser de rubí.



Emisión de un fotón estimulada por otro fotón en una cascada de sucesos que llevan a la emisión de la luz láser. La sincronización de las ondas de luz produce un haz de láser intensamente penetrante.

5.4 La naturaleza dual del electrón

Los físicos quedaron fascinados pero intrigados con la teoría de Bohr. Cuestionaban por qué las energías del electrón de hidrógeno eran cuantizadas. Una paráfrasis concreta de este argumento sería, ¿por qué el electrón en el átomo de Bohr está circunscrito a girar en órbitas alrededor del núcleo a longitudes fijas? Durante una década, nadie tuvo una explicación lógica, ni siquiera el mismo Bohr. En 1924, Louis de Broglie[5] resolvió este enigma. De Broglie razonó que si las ondas luminosas se comportan como una corriente de partículas (fotones), quizá las partículas como los electrones tuvieran propiedades ondulatorias. De acuerdo con de Broglie, un electrón enlazado al núcleo se comporta como una *onda estacionaria*. Una de estas ondas puede ser generada, por ejemplo, al pulsar una cuerda de una guitarra (figura 5.12).

[5] Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892-1977). Físico francés. Miembro de una antigua y noble familia en Francia, ostentó el título de príncipe. En su disertación doctoral propuso que la materia y la radiación tienen propiedades tanto de onda como de partícula. Este trabajo lo hizo acreedor al premio Nobel de Física en 1929.

los átomos excitados son inestables, en un momento determinado algunos de ellos regresarán al nivel basal mediante la emisión de un fotón en la región roja del espectro. El fotón rebota varias veces hacia atrás y hacia adelante entre los espejos situados en los extremos opuestos del tubo de láser. Este fotón puede estimular la emisión de fotones de exactamente la misma longitud de onda a partir de otros átomos excitados de cromo; estos fotones a su vez pueden estimular la emisión de más fotones, y así sucesivamente. Debido a que las ondas luminosas están en fase, es decir, sus máximos y sus mínimos coinciden, los fotones se refuerzan entre sí, lo que incrementa su potencia con cada paso entre los espejos. Uno de los espejos refleja sólo de manera parcial, así que cuando la luz alcanza cierta intensidad, emerge del espejo como un rayo láser. Según el método de operación, la luz láser se puede emitir en pulsos (como en el caso del láser de rubí) o en ondas continuas.

La luz láser tiene tres propiedades características: es intensa, tiene una longitud de onda conocida con exactitud y por tanto se conoce su energía, y es coherente. La palabra *coherente* implica que todas las ondas de luz están en fase. Las aplicaciones del láser son muy numerosas. Su alta intensidad y facilidad de enfoque lo hacen adecuado para realizar cirugía ocular, perforar metales, para soldaduras y llevar a cabo la fusión nuclear. Debido a su capacidad de dirigirse con alta precisión y a que tiene longitudes de onda que se conocen con exactitud es un instrumento muy útil para las telecomunicaciones. También se puede utilizar en la separación de isótopos, en holografía (fotografía tridimensional), en reproductores de discos compactos y en los lectores ópticos de los supermercados. El láser ha desempeñado una importante función en la investigación espectroscópica de las propiedades moleculares y de muchos procesos químicos y biológicos. Las luces láser se están utilizando cada vez más para probar los detalles de las reacciones químicas.

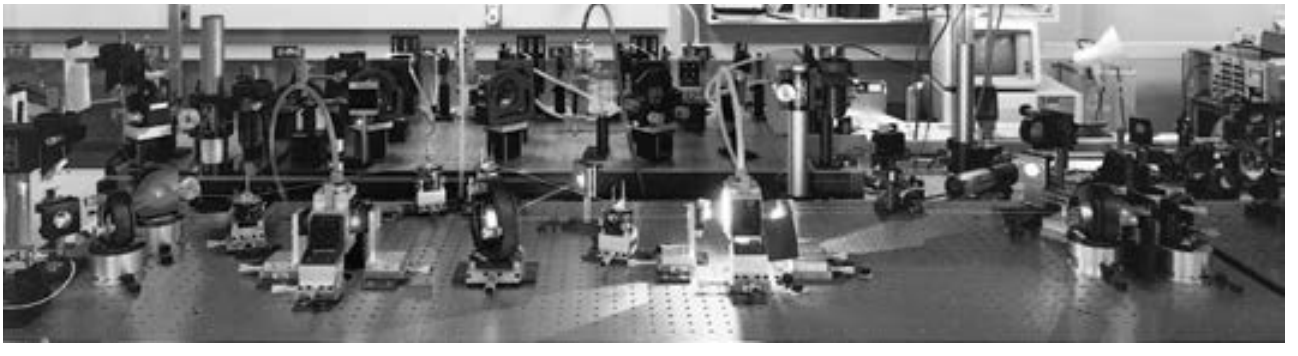


Imagen de los láser más avanzados que se utilizan en el laboratorio de investigación del doctor A. H. Zewail en el California Institute of Technology.

Las ondas se clasifican como estáticas o estacionarias porque no se desplazan a lo largo de la cuerda. Algunos puntos de la cuerda, llamados ***nodos***, no se mueven en absoluto, es decir, la *amplitud de la onda en estos puntos es cero*. En cada extremo hay un nodo, y entre ellos puede haber varios nodos. Cuanto mayor es la frecuencia de vibración, menor la longitud de onda de la onda estacionaria y mayor el número de nodos. Como se muestra en la figura 5.12, sólo puede haber ciertas longitudes de onda en cualquiera de los movimientos permitidos de la cuerda.

El argumento de de Broglie era que si el electrón del átomo de hidrógeno se comporta como una onda fija, su longitud debería ajustarse exactamente a la circunferencia de la órbita

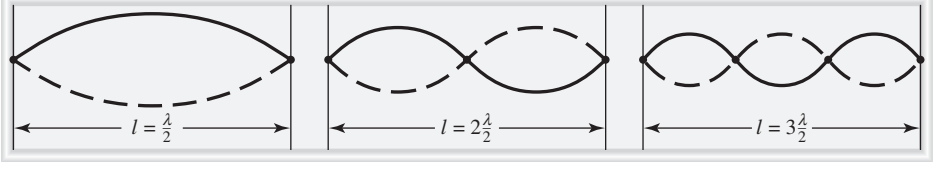
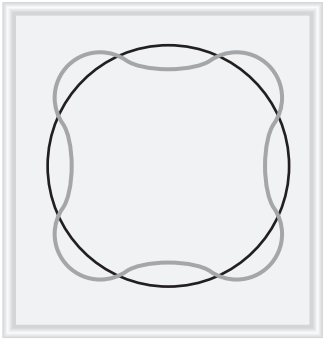
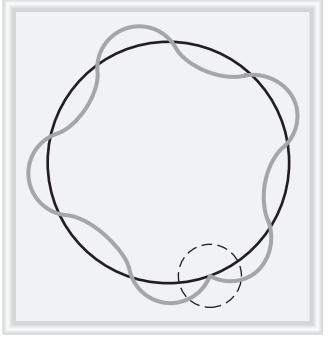


Figura 5.12 Ondas estacionarias generadas al pulsar una cuerda de guitarra. Cada punto representa un nodo. La longitud de la cuerda (l) debe ser igual a un número entero multiplicado por la mitad de la longitud de onda ($\lambda/2$).



a)



b)

Figura 5.13 *a*) La circunferencia de la órbita es igual a un número entero de longitudes de onda. Ésta es una orbita permitida. *b*) La circunferencia de la órbita no es igual a un número entero de longitudes de onda. Como resultado, la onda del electrón no se cierra. Ésta es una órbita no permitida.

(figura 5.13); de lo contrario, la onda se cancelaría parcialmente en cada órbita sucesiva. Con el tiempo, la amplitud de la onda se reduciría a cero y en consecuencia se anularía.

La relación entre la circunferencia de una órbita determinada ($2\pi r$) y la longitud de onda (λ) del electrón está dada por

$$2\pi r = n\lambda \tag{5.7}$$

donde r es el radio de la órbita, λ es la longitud de onda de la onda descrita por el electrón, y $n = 1, 2, 3, \ldots$ Dado que n es un entero, r puede tener sólo ciertos valores cuando n aumenta desde 1 a 2 a 3 y así sucesivamente. Además, como la energía del electrón depende del tamaño de la órbita (o del valor de r), se debe cuantizar.

Con este razonamiento, de Broglie llegó a la conclusión de que las ondas se comportan como partículas, y éstas exhiben propiedades ondulatorias. Dedujo que las propiedades de partícula y de onda se relacionan por medio de la siguiente expresión

$$\lambda = \frac{h}{mu} \tag{5.8}$$

donde λ, m y u son la longitud de onda asociada a una partícula en movimiento, su masa y rapidez, respectivamente. En la ecuación (5.8) queda implícito que una partícula en movimiento se trata como si fuera una onda, y esta última puede mostrar las propiedades de una partícula. Observe que el lado izquierdo de la ecuación (5.8) expresa la propiedad de una onda, es decir, su longitud de onda, en tanto que el lado derecho incluye la masa, una propiedad característica de una partícula.

EJEMPLO 5.5

Calcule la longitud de onda de la "partícula" en los siguientes dos casos: *a*) El servicio más rápido en el tenis es de unas 150 millas por hora o 68 m/s. Calcule la longitud de onda asociada a una pelota de tenis de 6.0×10^{-2} kg que viaja a esta rapidez. *b*) Calcule la longitud de onda asociada a un electrón (9.1094×10^{-31} kg) que se desplaza a 68 m/s.

Estrategia Se nos proporciona la información de la masa y la rapidez de la partícula en *a*) y *b*) y se nos pide calcular la longitud de onda, de manera que necesitamos la ecuación (5.8). Observe que como las unidades de las constantes de Planck son J · s, m y u deben expresarse en kg y m/s (1 J = 1 kg m^2/s^2), respectivamente.

Solución *a*) Con base en la ecuación (5.8) escribimos

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(6.0 \times 10^{-2}\ \text{kg}) \times 68\ \text{m/s}} \\ &= 1.6 \times 10^{-34}\ \text{m}\end{aligned}$$

Comentario Si se considera que el tamaño de un átomo es de alrededor de 1×10^{-10} m, ésta es una longitud de onda sumamente pequeña. Por esta razón, ningún dispositivo de medición existente puede detectar las propiedades de onda de una pelota de tenis.

(*continúa*)

b) En este caso,

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$
$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(9.1094 \times 10^{-31}\ \text{kg}) \times 68\ \text{m/s}}$$
$$= 1.1 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

Comentario Esta longitud de onda (1.1×10^{-5} m o 1.1×10^{4} nm) se encuentra en la región infrarroja. Este cálculo muestra que sólo los electrones (y otras partículas submicroscópicas) tienen longitudes de onda susceptibles de medición.

Problemas similares: 5.40, 5.41.

Ejercicio de práctica Calcule la longitud de onda, en nanómetros, de un átomo de H (de masa = 1.674×10^{-27} kg) que se mueve a 7.00×10^{2} cm/s.

Revisión de conceptos

¿Qué cantidad en la ecuación (5.8) es la responsable del hecho de que objetos macroscópicos no muestren propiedades de onda observables?

El ejemplo 5.5 muestra que, aunque la ecuación de de Broglie se aplica a distintos sistemas, las propiedades ondulatorias sólo se observan en los objetos submicroscópicos.

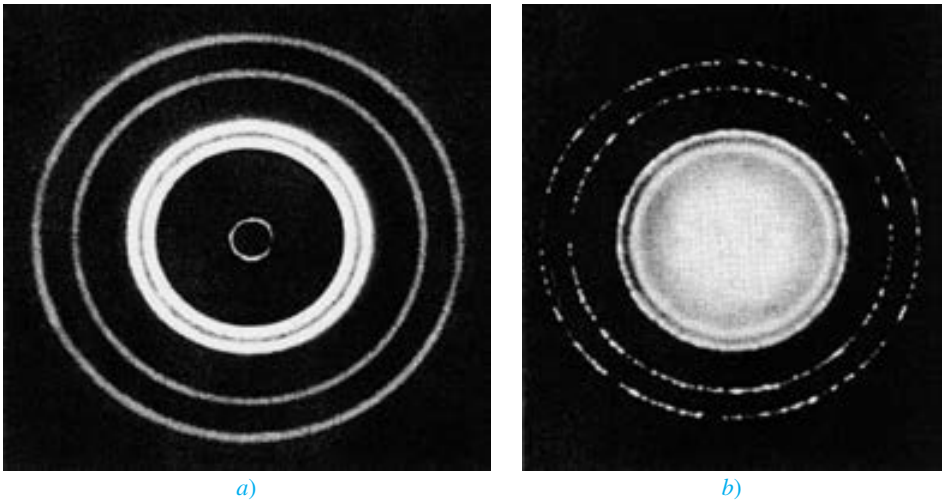
Poco tiempo después de que de Broglie formulara su ecuación, Clinton Davisson[6] y Lester Germer,[7] en Estados Unidos, y G. P. Thomson,[8] en Inglaterra, demostraron que los electrones poseen propiedades ondulatorias. Al dirigir un rayo de electrones sobre una delgada lámina de oro, Thomson detectó una serie de anillos concéntricos en una pantalla, similar al patrón que se observa con los rayos X (que son ondas). La figura 5.14 muestra el patrón del aluminio.

La sección Química en acción, de la página siguiente, describe el funcionamiento del microscopio electrónico.

[6] Clinton Joseph Davisson (1881-1958). Físico estadounidense. Él y G. P. Thomson compartieron el premio Nobel de Física en 1937 por haber demostrado las propiedades de onda de los electrones.

[7] Lester Halbert Germer (1896-1972). Físico estadounidense. Descubrió (con Davisson) las propiedades de onda de los electrones.

[8] George Paget Thomson (1892-1975). Físico inglés. Hijo de J. J. Thomson, recibió el premio Nobel de Física en 1937, junto con Clinton Davisson, por haber demostrado las propiedades de onda de los electrones.



a) *b*)

Figura 5.14 *a*) Patrón de difracción de rayos X de una lámina de aluminio. *b*) Difracción electrónica de una lámina de aluminio. La similitud de estos dos patrones muestra que los electrones se pueden comportar como rayos X y desplegar propiedades de onda.

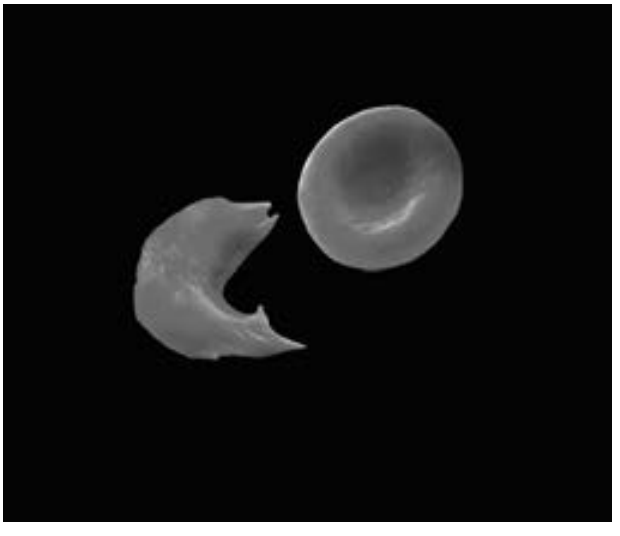
QUÍMICA *en acción*

Microscopia electrónica

El microscopio electrónico es una aplicación extremadamente valiosa para las propiedades de onda de los electrones debido a que produce imágenes de los objetos que no se pueden ver a simple vista o con microscopios de luz. De acuerdo con las leyes de la óptica, es imposible formar la imagen de un objeto que sea más pequeño que la mitad de la longitud de onda de la luz utilizada para la observación. Como el intervalo de longitudes de onda de la luz visible comienza en alrededor de 400 nm, o 4×10^{-5} cm, no es posible ver nada menor que 2×10^{-5} cm. En principio, se pueden ver objetos a escala atómica y molecular utilizando rayos X, cuyas longitudes de onda varían de casi 0.01 a 10 nm. Sin embargo, los rayos X no se pueden enfocar, así que no producen imágenes bien definidas. Los electrones, por otro lado, son partículas cargadas que se pueden enfocar de la misma forma que la imagen en una pantalla de televisor, es decir, mediante la aplicación de un campo eléctrico o magnético. De acuerdo con la ecuación (5.8), la longitud de onda de un electrón es inversamente proporcional a su velocidad. Mediante la aceleración de electrones a velocidades muy altas se pueden obtener longitudes de onda tan pequeñas como 0.004 nm.

Un tipo diferente de microscopio electrónico, denominado *microscopio de barrido* por tunelaje (*STM*, siglas en inglés de *scanning tunneling microscope*), utiliza otra propiedad mecánico-cuántica del electrón para producir una imagen de los átomos de la superficie de una muestra. Debido a su masa extremadamente pequeña, un electrón es capaz de mover u "horadar" una barrera de energía (en vez de pasar sobre ella). El STM está compuesto por una aguja de tungsteno metálico con una punta muy fina, fuente de los electrones horadadores. Se mantiene un voltaje entre la aguja y la superficie de la muestra para inducir a los electrones a horadar a través del espacio hacia la muestra. Al moverse la aguja sobre la superficie de la muestra, a unos cuantos diámetros atómicos de longitud, se mide la corriente horadadora. Esta corriente disminuye con la longitud creciente de la muestra. Gracias a un circuito de retroalimentación, la posición vertical de la punta se puede ajustar a una longitud constante de la superficie. La magnitud de esos ajustes, que describen la muestra, se registra y se despliega como una imagen tridimensional con colores falsos.

Tanto el microscopio electrónico como el STM se encuentran entre las herramientas más poderosas en la investigación química y biológica.



Micrografía electrónica que muestra un eritrocito normal y otro en forma de hoz de la misma persona.

Imagen STM de átomos de hierro sobre una superficie de cobre distribuidos de forma que expresen los caracteres chinos para átomo.

5.5 Mecánica cuántica

Después del espectacular éxito de la teoría de Bohr, siguieron una serie de desacuerdos. Su propuesta no podía explicar los espectros de emisión de los átomos que tenían más de un electrón, como los del helio y el litio. Tampoco explicaba por qué aparecían más líneas en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno cuando se aplicaba un campo magnético. Con el descubrimiento del comportamiento ondulatorio de los electrones surgió otro problema: ¿cómo se podía precisar la "posición" de una onda? Es imposible saber su posición exacta debido a que se extiende en el espacio.

En realidad, la teoría de Bohr explicaba los espectros de emisión de los iones He^+ y Li^{2+}, así como el del hidrógeno. Sin embargo, los tres sistemas tienen una característica en común: cada uno contiene un solo electrón. En consecuencia, el modelo de Bohr funcionó muy bien sólo para el átomo de hidrógeno y para los iones parecidos al hidrógeno.

Para describir el problema que significa localizar una partícula subatómica que se comporta como onda, Werner Heisenberg[9] formuló una teoría que ahora se conoce como ***principio de incertidumbre de Heisenberg***: *es imposible conocer con certeza el momento p* (definido como la masa por la rapidez) *y la posición de una partícula simultáneamente*. Expresado en forma matemática:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \tag{5.9}$$

donde Δx y Δp son las incertidumbres en la medición de la posición y el momento de la partícula, respectivamente. Los signos $\geq$ tienen el siguiente significado. Si las incertidumbres medidas de la posición y momento son grandes (digamos, en un experimento burdo), su producto puede ser sustancialmente mayor que $h/4\pi$ (de ahí el signo $>$). La importancia de la ecuación (5.9) es que incluso en las condiciones más favorables para medir la posición y el momento, el producto de las incertidumbres nunca puede ser menor que $h/4\pi$ (de ahí el signo $=$). Por tanto, medir el momento de una partícula con mayor precisión (es decir haciendo de Δp una cantidad *pequeña*) significa que la posición debe ser comparativamente menos precisa (es decir, Δx *aumentará*). De manera similar, si la posición de la partícula se conoce con *mayor* precisión, la medición de su momento será menos precisa.

Al aplicar el principio de incertidumbre de Heisenberg al átomo de hidrógeno, se puede ver que en realidad el electrón no viaja en la órbita alrededor del núcleo con una trayectoria bien definida, como suponía Bohr. Si así fuera, podría ser factible determinar simultáneamente, y con exactitud, la posición del electrón (a partir del radio de la órbita) y su momento (mediante su energía cinética), con lo cual se violaría el principio de incertidumbre.

Sin duda, la contribución de Bohr fue importante para la comprensión de los átomos, y su sugerencia de que la energía de un electrón en un átomo está cuantizada, permanece inalterada. Sin embargo, esta teoría no describe por completo el comportamiento electrónico en los átomos. En 1926, mediante un desarrollo matemático complejo, el físico austriaco Erwin Schrödinger[10] formuló una ecuación que describe el comportamiento y la energía de las partículas subatómicas en general; esta ecuación es análoga a las leyes de Newton del movimiento de los objetos macroscópicos. Resolver la *ecuación de Schrödinger* implica hacer cálculos avanzados que no se analizan aquí. Sin embargo, es importante saber que esta ecuación incorpora tanto el comportamiento de la partícula, en términos de la masa m, como el de la onda, en términos de una *función de onda* ψ (psi), la cual depende de la ubicación del sistema en el espacio (como la que guarda un electrón en un átomo).

La función de onda en sí misma no tiene un significado físico directo. Sin embargo, la probabilidad de encontrar el electrón en cierta región del espacio es proporcional al cuadrado

[9] Werner Karl Heisenberg (1901-1976). Físico alemán. Uno de los fundadores de la teoría cuántica moderna. Recibió el premio Nobel de Física en 1932.

[10] Erwin Schrödinger (1887-1961). Físico austriaco. Formuló la mecánica de ondas que sentó las bases para la teoría cuántica moderna. Recibió el premio Nobel de Física en 1933.

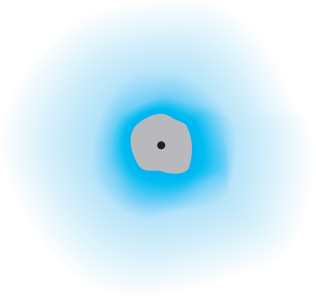


Figura 5.15 Representación de la distribución de la densidad electrónica que rodea al núcleo en el átomo de hidrógeno. Muestra una alta probabilidad de encontrar al electrón más cercano al núcleo.

de la función de onda, ψ^2. La idea de relacionar ψ^2 con la probabilidad nace de una analogía con la teoría ondulatoria, donde la intensidad de la luz es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, o ψ^2. Así, el sitio más probable para encontrar un fotón es el que tiene mayor intensidad, es decir, donde ψ^2 alcanza el máximo valor. El mismo argumento asocia a ψ^2 con la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del núcleo.

Con la ecuación de Schrödinger comenzó una nueva era en la física y la química, ya que dio inicio un nuevo campo: la *mecánica cuántica* (también conocida como *mecánica ondulatoria*). A la teoría cuántica que inició en 1913, el mismo año en que Bohr presentó su análisis del átomo de hidrógeno, y siguió vigente hasta 1926, se le conoce ahora como "vieja teoría cuántica".

Descripción mecánico-cuántica del átomo de hidrógeno

La ecuación de Schrödinger especifica los posibles estados de energía que puede ocupar el electrón del átomo de hidrógeno, e identifica las respectivas funciones de onda (ψ). Los estados de energía y sus funciones de onda se caracterizan por un conjunto de números cuánticos (que se analizarán en breve) con los que es posible construir un modelo comprensible del átomo de hidrógeno.

Aunque con la mecánica cuántica queda claro que no se puede saber en qué parte del átomo se localiza un electrón, sí se define la región en la que puede encontrarse en un momento dado. El concepto de ***densidad electrónica*** *da la probabilidad de encontrar un electrón en cierta región del átomo*. El cuadrado de la función de onda, ψ^2, define la distribución de densidad electrónica alrededor del núcleo en el espacio tridimensional. Las regiones de alta densidad electrónica representan la mayor probabilidad de localizar un electrón, mientras que lo contrario se aplica a regiones de baja densidad electrónica (figura 5.15).

Para distinguir entre la descripción de un átomo con la mecánica cuántica y el modelo de Bohr, el concepto de órbita se sustituye con el de orbital atómico. El ***orbital atómico*** se considera como la *función de onda del electrón de un átomo*. Cuando decimos que un electrón está en cierto orbital, significa que la distribución de densidad electrónica, o probabilidad de localizar un electrón en el espacio, se expresa mediante el cuadrado de la función de onda asociada con ese orbital. En consecuencia, un orbital atómico tiene energía y distribución características de la densidad electrónica.

La ecuación de Schrödinger funciona bien para el átomo de hidrógeno, con sólo un protón y un electrón, ¡pero no se resuelve con exactitud para átomos que tengan más de un electrón! Por suerte, los químicos y los físicos han aprendido a superar esta dificultad con métodos de aproximación. Por ejemplo, aunque el comportamiento de los electrones en los ***átomos polielectrónicos*** (es decir, *átomos que tienen dos o más electrones*) no es igual que en el simple átomo de hidrógeno, se supone que la diferencia no es muy grande. De esta manera, las energías y las funciones ondulatorias que describen el comportamiento del átomo de hidrógeno son una buena aproximación del comportamiento de los electrones en los átomos más complejos. Sin duda, con este enfoque es posible hacer una descripción fiable del comportamiento de los electrones en los átomos polielectrónicos.

A pesar de que el átomo de helio tiene sólo dos electrones, en mecánica cuántica se le considera un átomo polielectrónico.

5.6 Números cuánticos

Para *describir la distribución de los electrones en el hidrógeno y otros átomos*, la mecánica cuántica precisa de tres ***números cuánticos***. Estos números se derivan de la solución matemática de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y son: el *número cuántico principal,* el *número cuántico del momento angular* y el *número cuántico magnético*. Estos números se utilizan para describir los orbitales atómicos e identificar a los electrones que están

dentro. El *número cuántico de espín* es un cuarto número cuántico que describe el comportamiento de determinado electrón y completa la descripción de los electrones en los átomos.

El número cuántico principal (n)

El número cuántico principal (n) puede tomar valores enteros de 1, 2, 3, etc., y corresponde al número cuántico en la ecuación (5.5). En el átomo de hidrógeno, el valor de n define la energía de un orbital. Sin embargo, esto no se aplica para átomos polielectrónicos, como veremos en breve. El número cuántico principal también se relaciona con la longitud promedio del electrón al núcleo en determinado orbital. Cuanto más grande es el valor de n, mayor es la longitud entre un electrón en el orbital respecto del núcleo y, en consecuencia, el orbital es más grande.

La ecuación (5.5) se aplica sólo para el átomo de hidrógeno.

El número cuántico del momento angular (ℓ)

El número cuántico del momento angular (ℓ) expresa la "forma" de los orbitales (vea la sección 5.7). Los valores de ℓ dependen del valor del número cuántico principal, n. Para cierto valor de n, ℓ tiene todos los valores enteros posibles desde 0 hasta $(n - 1)$. Para $n = 1$ sólo existe un posible valor de ℓ; es decir, $\ell = n - 1 = 1 - 1 = 0$. Si $n = 2$, ℓ puede tener dos valores: 0 y 1. Si $n = 3$, ℓ puede tener tres valores: 0, 1 y 2. El valor de ℓ se designa con las letras *s*, *p, d*, . . . de la siguiente forma:

El valor de ℓ se fija con base en el tipo de orbital.

ℓ	0	1	2	3	4	5
Nombre del orbital	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

Por tanto, si $\ell = 0$, tenemos un orbital *s*, si $\ell = 1$, tenemos un orbital *p*, y así sucesivamente.

La secuencia especial de letras (*s*, *p* y *d*) tiene origen histórico. Los físicos que estudiaron los espectros de emisión atómica intentaban relacionar las líneas espectrales detectadas con los estados de energía asociados a las transiciones. Observaron que algunas líneas eran finas (***s****harp,* en inglés), otras eran más bien ***d****ifusas*, y algunas eran muy intensas y se referían a ellas como ***p****rincipales*. Por esta razón, asignaron las letras iniciales del adjetivo que calificaba a cada línea con dichos estados de energía. Sin embargo, después de la letra *d*, el orbital se designa siguiendo un orden alfabético, comenzando con la letra *f* (para el estado ***f****undamental*).

El conjunto de orbitales que tienen el mismo valor de n se conoce comúnmente como nivel o capa. Los orbitales que tienen los mismos valores de n y ℓ se conocen como subnivel o subcapa. Por ejemplo, el nivel con $n = 2$ está formado de dos subniveles, $\ell = 0$, y 1 (los valores permitidos para $n = 2$). Éstos corresponden a los subniveles $2s$ y $2p$, donde 2 expresa el valor de n, y *s* y *p* se refieren al valor de ℓ.

Recuerde que el "2" en $2s$ se refiere al valor de n, y "s" simboliza el valor de ℓ.

El número cuántico magnético (m_ℓ)

El número cuántico magnético (m_ℓ) describe la orientación del orbital en el espacio (que se estudia en la sección 5.7). Dentro de un subnivel, el valor de m_ℓ depende del valor que tenga el número cuántico del momento angular, ℓ. Para cierto valor de ℓ existen $(2\ell + 1)$ valores enteros de m_ℓ, como sigue:

$$-\ell, (-\ell + 1), \ldots 0, \ldots (+\ell - 1), +\ell$$

Si $\ell = 0$, entonces $m_\ell = 0$. Si $\ell = 1$, entonces existen $[(2 \times 1) + 1]$, o tres valores de m_ℓ, es decir, -1, 0 y 1. Si $\ell = 2$, hay $[(2 \times 2) + 1]$, o cinco valores de m_ℓ, es decir, -2, -1, 0, 1 y 2.

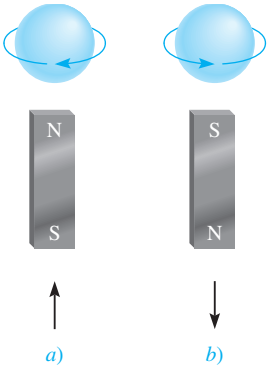


Figura 5.16 Espines del electrón *a*) en sentido de las manecillas del reloj y *b*) en sentido contrario a las manecillas del reloj. Los campos magnéticos generados por esos dos movimientos de vibración y rotación son análogos a los de dos imanes. Las flechas ascendente y descendente se utilizan para representar la dirección del espín.

En su experimento, Stern y Gerlach utilizaron átomos de plata, los cuales presentan un solo electrón sin aparear. Para ilustrar el principio, podemos suponer que en el estudio se utilizaron átomos de hidrógeno.

El número de valores que tenga m_ℓ indica el número de orbitales presentes en un subnivel con cierto valor de ℓ.

Para resumir este análisis de los tres números cuánticos, supongamos el caso donde $n = 2$ y $\ell = 1$. Los valores de n y ℓ indican que se tiene un subnivel $2p$, y en éste se tienen *tres* orbitales $2p$ (puesto que hay tres valores de m_ℓ: -1, 0 y 1).

El número cuántico de espín del electrón (m_s)

Los experimentos realizados con los espectros de emisión de los átomos de sodio e hidrógeno indicaban que las líneas del espectro de emisión se podían separar aplicando un campo magnético externo. Los físicos sólo pudieron explicar estos resultados suponiendo que los electrones se comportan como pequeños imanes. Si nos imaginamos que los electrones giran sobre su propio eje, como lo hace la Tierra, es factible explicar sus propiedades magnéticas. Según la teoría electromagnética, cuando gira una carga se genera un campo magnético, y este movimiento es el responsable de que el electrón se comporte como un imán. La figura 5.16 muestra los dos posibles giros de un electrón, uno en el sentido de las manecillas del reloj y el otro en sentido contrario. Para tomar en cuenta el espín del electrón es preciso añadir un cuarto número cuántico, conocido como número cuántico de espín del electrón (m_s), que toma valores de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Las investigaciones de Otto Stern[11] y Walther Gerlach,[12] en 1924, ofrecieron pruebas concluyentes del espín del electrón. El diseño experimental básico se muestra en la figura 5.17. En un horno caliente se genera un rayo de átomos gaseosos y se hace pasar a través de un campo magnético no homogéneo. La interacción entre un electrón y el campo magnético desvía al átomo de su trayectoria rectilínea. Como el movimiento de espín es completamente aleatorio, los electrones presentes en la mitad de los átomos van a girar en una dirección y esos átomos se desvían en un sentido; los electrones de la otra mitad de los átomos girarán en sentido opuesto y estos átomos se desviarán en el sentido opuesto. Como consecuencia, en la pantalla de detección se observan dos manchas de la misma intensidad.

Revisión de conceptos

Proporcione los cuatro números cuánticos de cada uno de los dos electrones en un orbital 6*s*.

[11] Otto Stern (1888-1969). Físico alemán. Realizó importantes contribuciones al estudio de las propiedades magnéticas de los átomos y la teoría cinética de los gases. Stern fue galardonado con el premio Nobel de Física en 1943.

[12] Walther Gerlach (1889-1979). Físico alemán. La principal área de investigación de Gerlach fue en la teoría cuántica.

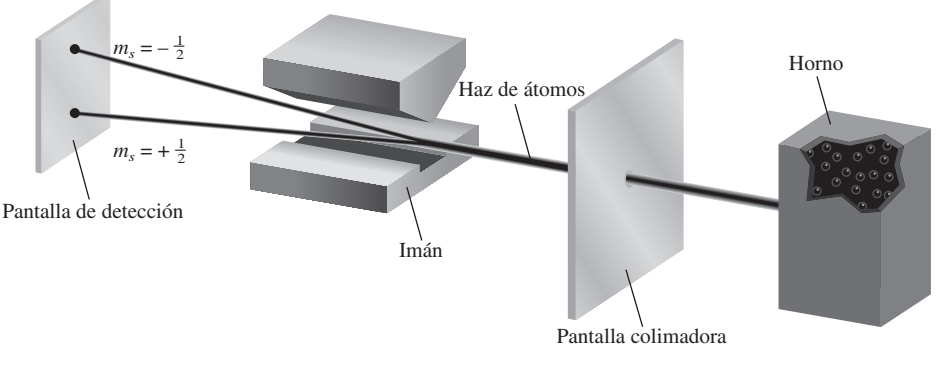


Figura 5.17 Diseño experimental para demostrar el movimiento giratorio de los electrones. Un haz de átomos se dirige a través de un campo magnético. Por ejemplo, cuando un átomo de hidrógeno con un solo electrón atraviesa el campo, se desvía en una dirección o en otra, según la dirección del espín. En un flujo compuesto por muchos átomos, habrá distribuciones iguales de ambos tipos de espín, así que se detectan en la pantalla dos puntos de igual intensidad.

TABLA 5.2 Relación entre números cuánticos y orbitales atómicos

n	ℓ	m_ℓ	Número de orbitales	Designación de orbitales atómicos
1	0	0	1	$1s$
2	0	0	1	$2s$
	1	$-1, 0, 1$	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	$3s$
	1	$-1, 0, 1$	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
	2	$-2, -1, 0, 1, 2$	5	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$ $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.

Un subnivel *s* tiene un orbital, un subnivel *p* tiene tres orbitales, y un subnivel *d* tiene cinco orbitales.

5.7 Orbitales atómicos

La relación entre los números cuánticos y los orbitales atómicos se muestra en la tabla 5.2. Cuando $\ell = 0$, $(2\ell + 1) = 1$ y sólo hay un valor para m_ℓ, por lo cual tenemos un orbital s. Cuando $\ell = 1$, $(2\ell + 1) = 3$, de modo que existen tres valores para m_ℓ o tres orbitales p, representados como p_x, p_y y p_z. Cuando $\ell = 2$, $(2\ell + 1) = 5$, y existen cinco valores para m_ℓ; los respectivos cinco orbitales d se expresan con subíndices más complejos. En los siguientes apartados se estudiarán cada uno de los orbitales s, p y d.

Orbitales *s*. Una de las preguntas importantes que surgen cuando se estudian las propiedades de los orbitales atómicos es: ¿qué forma tienen los orbitales? En sentido estricto, un orbital carece de una forma definida porque la función de onda que lo distingue se extiende desde el núcleo hasta el infinito. En este sentido, es difícil decir qué forma tendría un orbital. Por otra parte, conviene imaginar a los orbitales con una forma específica, sobre todo cuando se estudian los enlaces químicos que forman los átomos, como se hace en los capítulos 7 y 8.

El hecho de que la función de onda para un orbital en teoría no tenga límite externo a medida que se aleja del núcleo, hace que surjan interesantes preguntas filosóficas concernientes al tamaño de los átomos. Los químicos se han puesto de acuerdo en una definición operativa en cuanto al tamaño atómico.

Aunque, en principio, se puede encontrar un electrón en cualquier lugar, ya se sabe que la mayor parte del tiempo está muy cerca del núcleo. El gráfico de la figura 5.18*a*) muestra la relación de la densidad electrónica de un orbital 1s de un átomo de hidrógeno en función de

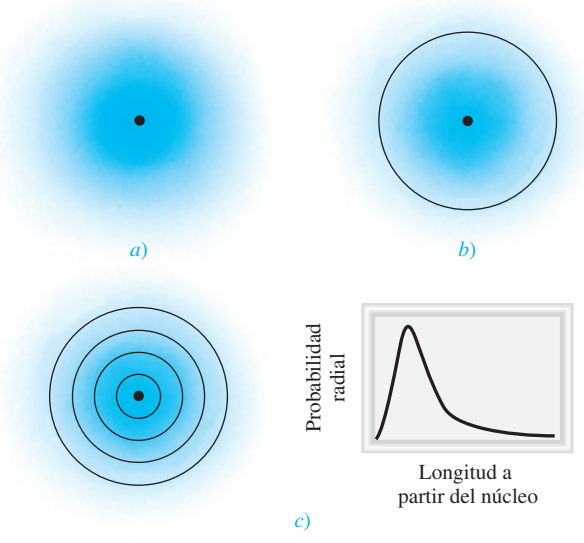


Figura 5.18 *a*) Diagrama de la densidad electrónica del orbital 1s del hidrógeno como una función de la longitud del núcleo. La densidad electrónica cae con rapidez a medida que la longitud del núcleo aumenta. *b*) Diagrama de contorno de superficie del orbital 1s del hidrógeno. *c*) Una forma más realista de visualizar la distribución de la densidad electrónica es dividir el orbital 1s en delgados niveles esféricos sucesivos. Un gráfico de la probabilidad de encontrar al electrón en cada nivel, denominado probabilidad radial, como una función de la longitud muestra un máximo a 52.9 pm a partir del núcleo. Es interesante observar que esto es igual al radio de la órbita más interna en el modelo de Bohr.

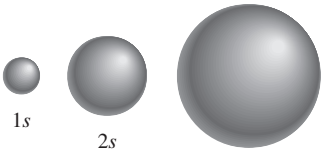


Figura 5.19 Diagramas de contorno de superficie de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del hidrógeno. Cada esfera contiene aproximadamente 90% de la densidad electrónica total. Todos los orbitales *s* son esféricos. Aproximadamente, el tamaño de un orbital es proporcional a n^2, donde n es el número cuántico principal.

la longitud al núcleo. Observemos que la densidad electrónica decae muy rápido con el aumento de esta longitud. En términos poco estrictos, existe probabilidad de 90% de encontrar al electrón dentro de una esfera de 100 pm de radio (1 pm $= 1 \times 10^{-12}$ m) alrededor del núcleo. De esta forma, es posible representar el orbital 1*s* con un ***diagrama de contorno de superficie*** que *abarque alrededor de 90% de la densidad electrónica total en un orbital*, similar al que se muestra en la figura 5.18*b*). El orbital 1*s* representado en esta forma es prácticamente una esfera.

Los diagramas de contorno de superficie para los orbitales atómicos 1*s*, 2*s* y 3*s* del átomo de hidrógeno se muestran en la figura 5.19. Todos los orbitales *s* son esféricos, pero varían de tamaño; éste aumenta con el incremento del número cuántico principal. Aunque en el diagrama de contorno se pierden los detalles de las variaciones de densidad electrónica, esto no significa una desventaja importante. Después de todo, las características más notables de los orbitales atómicos son su forma y tamaño *relativos*, y se representan adecuadamente con estos diagramas de contorno de superficie.

Orbitales *p*. Debe quedar claro que los orbitales *p* comienzan con el número cuántico principal $n = 2$. Si $n = 1$, el número cuántico ℓ del momento angular, sólo puede tomar un valor de cero; en consecuencia, sólo existe un orbital 1*s*. Como vimos antes, cuando $\ell = 1$, el número cuántico magnético m_ℓ puede tomar valores de -1, 0 y 1. Si comenzamos con $n = 2$ y $\ell = 1$, tenemos tres orbitales 2*p*: $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ (figura 5.20). Las letras del subíndice señalan los ejes sobre los que se orientan los orbitales. Estos tres orbitales *p* tienen el mismo tamaño, forma y energía; sólo difieren en su orientación. Note, sin embargo, que no hay una simple relación entre los valores de m_ℓ y las direcciones *x*, *y* y *z*. Para los fines de este texto basta recordar que, como existen tres valores posibles para m_ℓ, hay tres orbitales *p* con distinta orientación.

Los orbitales con la misma energía son aquellos que se consideran degenerados.

En los diagramas de contorno de superficie de la figura 5.20 se aprecia que cada orbital *p* puede imaginarse como dos lóbulos situados en lados opuestos del núcleo. Como sucede con los orbitales *s*, el tamaño de los orbitales *p* aumenta desde 2*p* hasta 3*p*, 4*p* y así sucesivamente.

Orbitales *d* y otros orbitales de mayor energía. Cuando $\ell = 2$, existen cinco valores para m_ℓ, que corresponden a cinco orbitales *d*. El valor mínimo de n para un orbital *d* es 3. Como ℓ nunca puede ser mayor que $n - 1$, cuando $n = 3$ y $\ell = 2$, tenemos cinco orbitales 3*d* ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$), los cuales se representan en la figura 5.21. Como sucede con los orbitales *p*, las distintas orientaciones de los orbitales *d* corresponden a los diferentes valores de m_ℓ pero, de nuevo, no hay una correspondencia entre una orientación dada y un valor de m_ℓ. Todos los orbitales 3*d* de un átomo tienen la misma energía. Los orbitales *d* para los que n es mayor que 3 (4*d*, 5*d*, . . .) tienen formas similares.

Los orbitales que tienen más energía que los orbitales *d* se representan con las letras *f*, *g*, . . . y así sucesivamente. Los orbitales *f* son importantes porque explican el comportamiento de los elementos con número atómico mayor de 57, aunque no es fácil representar su forma. La química general no incluye el estudio de orbitales que tengan valores de ℓ mayores de 3 (los orbitales *g* y subsecuentes).

En los ejemplos 5.6 y 5.7 se muestra cómo se identifican los orbitales con los números cuánticos, así como los cálculos empleados para determinar el número total de orbitales asociados con cierto número cuántico principal.

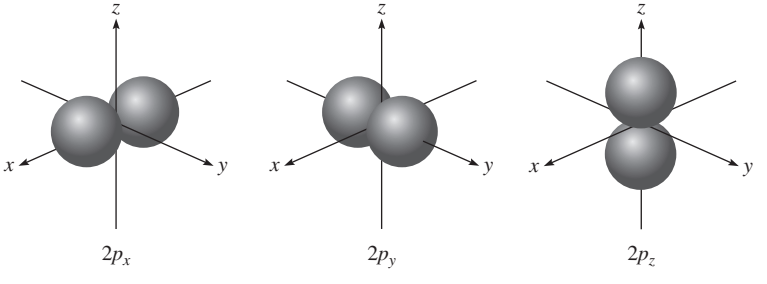


Figura 5.20 Diagramas de contorno de superficie de los tres orbitales 2*p*. Estos orbitales son idénticos en forma y energía, pero sus orientaciones son diferentes. Los orbitales *p* de números cuánticos principales más altos tienen una forma similar.

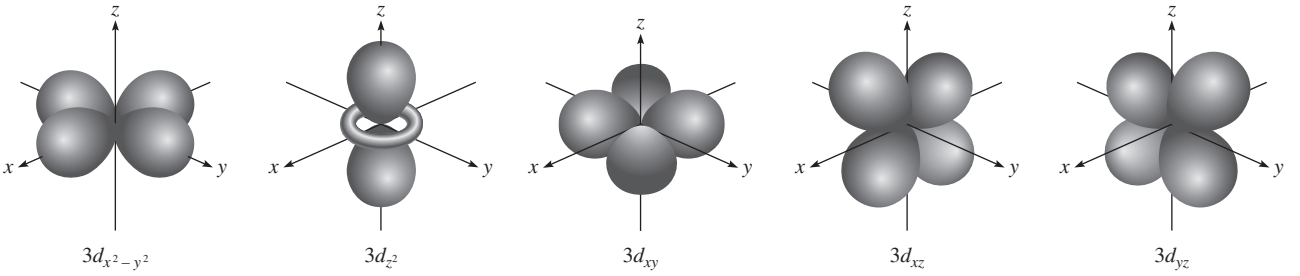


Figura 5.21 Diagramas de contorno de superficie de los cinco orbitales 3*d*. Aunque el orbital $3d_{z^2}$ se ve distinto, es equivalente a los otros cuatro orbitales en todos los demás aspectos. Los orbitales *d* de números cuánticos principales más altos tienen formas similares.

EJEMPLO 5.6

Haga un listado de los valores de n, ℓ y m_ℓ, para los orbitales del subnivel 4*d*.

Estrategia ¿Cuáles son las relaciones entre n, ℓ y m_ℓ? ¿Qué representan "4" y "*d*" en 4*d*?

Solución Como vimos antes, el número dado al designar el subnivel corresponde al número cuántico principal, en este caso $n = 4$. La letra designa el tipo de orbital. Puesto que este caso trata con orbitales *d*, $\ell = 2$. Los valores de m_ℓ pueden variar de $-\ell$ a ℓ. Por consiguiente, m_ℓ puede ser -2, -1, 0, 1 o 2.

Verificación Los valores de n y ℓ son fijos para 4*d*, pero m_ℓ puede tener cualquiera de los cinco valores, los cuales corresponden a los cinco orbitales *d*.

Problema similar: 5.57.

Ejercicio de práctica Dé los valores de los números cuánticos asociados a los orbitales del subnivel 3*p*.

EJEMPLO 5.7

¿Cuál es el número total de orbitales asociados al número cuántico principal $n = 3$?

Estrategia Para calcular el número total de orbitales para un valor determinado de n, primero necesitamos escribir los valores posibles de ℓ. Después, determinamos cuántos valores m_ℓ están asociados a cada valor de ℓ. El número total de orbitales es igual a la suma de todos los valores m_ℓ.

Solución Para $n = 3$, los valores posibles para ℓ son 0, 1 y 2. Por tanto, hay un orbital 3*s* ($n = 3$, $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$); hay tres orbitales 3*p* ($n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = -1$, 0, 1); hay cinco orbitales 3*d* ($n = 3$, $\ell = 2$ y $m_\ell = -2$, -1, 0, 1, 2). El número total de orbitales es $1 + 3 + 5 = 9$.

Verificación El número total de orbitales para un valor determinado de n es n^2. De manera que tenemos $3^2 = 9$. ¿Puede comprobar esta relación general?

Problema similar: 5.62.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el número total de orbitales asociados al número cuántico principal $n = 4$?

Las energías de los orbitales

Ahora que tenemos cierto conocimiento de las formas y tamaños de los orbitales atómicos, podemos averiguar cuáles son sus energías relativas y determinar cómo influyen estos niveles de energía en la distribución electrónica real de los átomos.

De acuerdo con la ecuación (5.5), la energía del electrón de un átomo de hidrógeno se establece sólo por su número cuántico principal. Así, las energías de los orbitales del hidrógeno aumentan en la siguiente forma (figura 5.22):

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \ldots$$

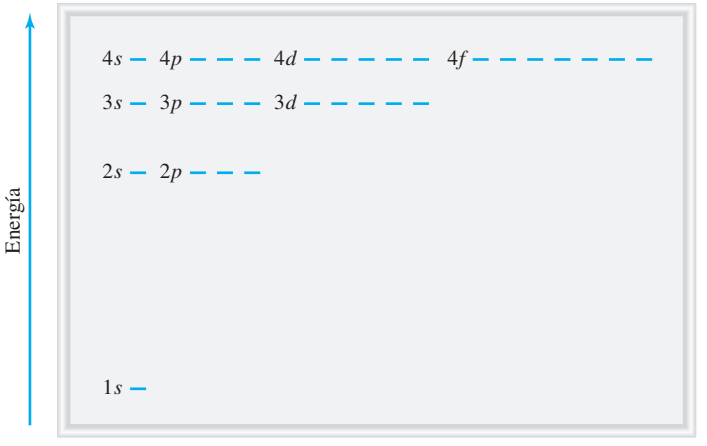


Figura 5.22 Niveles de energía de los orbitales en el átomo de hidrógeno. Cada línea horizontal corta representa un orbital. Todos los orbitales con el mismo número cuántico principal (n) tienen la misma energía.

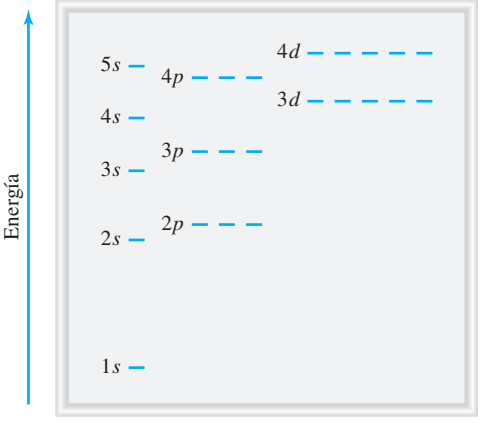


Figura 5.23 Niveles de energía de los orbitales en un átomo polielectrónico. Observe que el nivel de energía depende tanto de los valores de n como de los valores de ℓ.

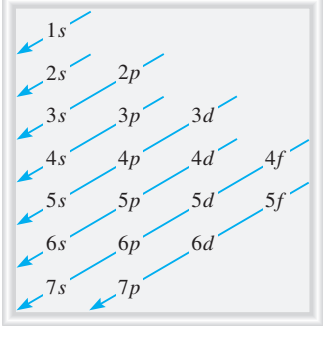


Figura 5.24 Orden en el cual se llenan los subniveles atómicos en un átomo polielectrónico. Comienza con el orbital 1*s* y desciende en dirección de las flechas. Así, el orden es como sigue: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \ldots$

Aunque las distribuciones de densidad electrónica no son iguales en los orbitales 2*s* y 2*p*, el electrón del átomo de hidrógeno tendrá la misma energía en estos dos orbitales. El orbital 1*s* del átomo de hidrógeno corresponde a la condición más estable, el estado fundamental. El núcleo atrae con mayor fuerza a un electrón que reside en este orbital porque se encuentra más cerca. El electrón de este átomo estará en un estado excitado en los orbitales 2*s*, 2*p* o en orbitales superiores.

El diagrama de energía para los átomos polielectrónicos es más complejo que el del hidrógeno. En aquellos átomos, la energía de un electrón depende de su número cuántico de momento angular así como de su número cuántico principal (figura 5.23). Para átomos polielectrónicos, el nivel de energía 3*d* está muy cerca del nivel 4*s*. Sin embargo, la energía total de un átomo depende no sólo de la suma de las energías de los orbitales, sino también de la energía de repulsión entre los electrones de estos orbitales (cada orbital puede acomodar hasta dos electrones, como veremos en la sección 5.8). De esto se desprende que la energía total de un átomo es menor cuando se llena el subnivel 4*s* antes que el 3*d*. La figura 5.24 representa el orden de llenado de los orbitales atómicos en los átomos polielectrónicos. En la sección 5.8 estudiaremos ejemplos específicos.

5.8 Configuración electrónica

Los cuatro números cuánticos, n, ℓ, m_ℓ y m_s son suficientes para identificar por completo un electrón en cualquier orbital de cualquier átomo. En cierto modo, consideramos al conjunto de los cuatro números cuánticos como el "domicilio" de un electrón en un átomo, de la misma forma en que la calle, la ciudad, el estado y el código postal especifican el domicilio de una

persona. Por ejemplo, los cuatro números cuánticos para un electrón de un orbital $2s$ son: $n = 2$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ y $m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. No conviene indicar todos los números cuánticos individuales, por lo que es preferible emplear la notación simplificada (n, ℓ, m_ℓ, m_s). Para el ejemplo anterior, los números cuánticos pueden ser $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$ o $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$. El valor de m_s no influye en la energía, tamaño, forma u orientación de un orbital, pero sí determina la distribución de los electrones en el orbital.

El ejemplo 5.8 muestra la forma en que se asignan los números cuánticos de un electrón en un orbital.

EJEMPLO 5.8

Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón situado en un orbital $3p$.

Estrategia ¿Qué implican "3" y "p" en $3p$? ¿Cuántos orbitales (valores de m_ℓ) hay en un subnivel $3p$? ¿Cuáles son los posibles valores del número cuántico de espín del electrón?

Solución En principio, sabemos que el número cuántico principal n es 3 y el número cuántico de momento angular ℓ debe ser 1 (porque se trata de un orbital p).

Para $\ell = 1$ existen tres valores de m_ℓ dados por -1, 0 y 1. Como el número cuántico de espín del electrón m_s puede ser $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, concluimos que existen seis maneras posibles de designar al electrón utilizando la notación (n, ℓ, m_ℓ, m_s):

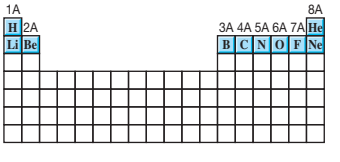
$$(3, 1, -1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, -1, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 0, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 0, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 1, -\tfrac{1}{2})$$

Verificación En estas seis designaciones podemos ver que los valores de n y ℓ son constantes, pero los valores de m_ℓ y m_s pueden variar.

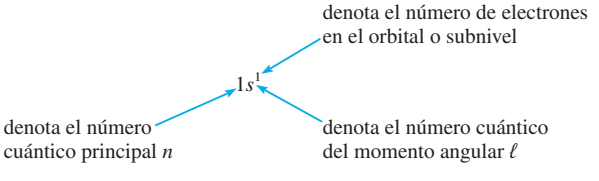
Problema similar: 5.58.

Ejercicio de práctica Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón situado en un orbital $4d$.

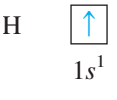
El átomo de hidrógeno es un sistema particularmente simple porque sólo posee un electrón. Éste puede ocupar el orbital $1s$ (el estado fundamental), o encontrarse en algún orbital de mayor energía (un estado excitado). Para entender el comportamiento electrónico de los átomos polielectrónicos, necesitamos conocer la ***configuración electrónica*** del átomo, es decir, la *manera en que están distribuidos los electrones entre los distintos orbitales atómicos*. Para mostrar las reglas básicas de escritura de las configuraciones electrónicas en los átomos que se encuentran en el *estado fundamental*, utilizaremos los primeros diez elementos (del hidrógeno al neón). (La sección 5.9 describe cómo aplicar estas reglas a los demás elementos de la tabla periódica.) Para el presente análisis, conviene recordar que el número de electrones de un átomo es igual a su número atómico Z.



La figura 5.22 muestra que el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental debe estar en el orbital $1s$, de manera que su configuración electrónica es $1s^1$:



También es posible representar la configuración electrónica con un *diagrama de orbital* que muestra el espín del electrón (vea la figura 5.16):

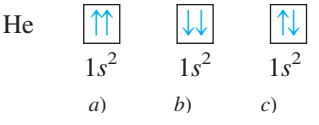


Recuerde que la dirección del espín electrónico no tiene efecto sobre la energía del electrón.

La flecha hacia arriba representa uno de los dos posibles giros o espines del electrón. (El electrón también se podría representar con la flecha hacia abajo.) La caja representa un orbital atómico.

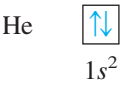
El principio de exclusión de Pauli

El ***principio de exclusión de Pauli***[13] es útil para determinar las configuraciones electrónicas de los átomos polielectrónicos. Este principio establece que *no es posible que dos electrones de un átomo tengan los mismos cuatro números cuánticos*. Si dos electrones deben tener los mismos valores de n, ℓ y m_ℓ (es decir, los dos electrones están en el *mismo* orbital atómico), entonces deben tener distintos valores de m_s. En otras palabras, sólo dos electrones pueden coexistir en el mismo orbital atómico, y deben tener espines opuestos. Para el átomo de helio existen tres formas en las que se pueden colocar sus dos electrones en el orbital 1*s*:



Los diagramas *a*) y *b*) son imposibles por el principio de exclusión de Pauli. En el diagrama *a*), ambos electrones tienen el espín hacia arriba y tendrían los números cuánticos (1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$); en *b*), ambos electrones tienen espín descendente, y tendrían los números cuánticos (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$). Únicamente la configuración en *c*) es físicamente aceptable, porque un electrón tiene los números cuánticos (1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$) y el otro tiene (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$). Por tanto, el átomo de helio tiene la siguiente configuración:

Se dice que los electrones que tienen espines opuestos están apareados. En el helio, $m_s = +\frac{1}{2}$ para un electrón; $m_s = -\frac{1}{2}$ para el otro.



Cabe señalar que $1s^2$ se lee "uno *s* dos", no "uno *s* al cuadrado".

Diamagnetismo y paramagnetismo

El principio de exclusión de Pauli es uno de los principios fundamentales de la mecánica cuántica y se comprueba con una simple observación. Si los dos electrones del orbital 1*s* de un átomo de helio tuvieran el mismo espín, o espines paralelos (↑↑ o ↓↓), sus campos magné-

[13] Wolfgang Pauli (1900-1958). Físico austriaco. Uno de los fundadores de la mecánica cuántica; se le otorgó el premio Nobel de física en 1945.

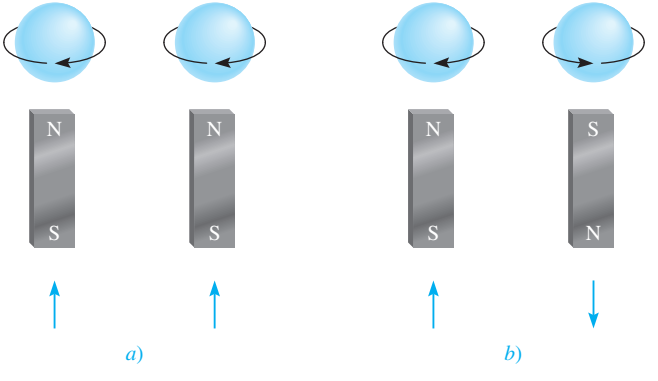
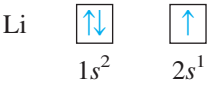


Figura 5.25 El espín *a*) paralelo y *b*) antiparalelo de dos electrones. En *a*), los dos campos magnéticos se refuerzan entre sí. En *b*), los dos campos magnéticos se cancelan entre sí.

ticos netos se reforzarían mutuamente. Esta distribución haría del helio un gas paramagnético [figura 5.25*a*)]. Las sustancias ***paramagnéticas*** son aquellas *que contienen espines no apareados y son atraídas por un imán*. Por otra parte, si los espines del electrón están apareados o son antiparalelos (↑↓ o ↓↑), los efectos magnéticos se cancelan y el átomo es diamagnético [figura 5.25*b*)]. Las sustancias ***diamagnéticas*** *no contienen espines no apareados y son repelidas ligeramente por un imán*.

Las mediciones de las propiedades magnéticas proporcionan la evidencia más directa de las configuraciones electrónicas específicas de los elementos. El progreso alcanzado en el diseño de instrumentos en los últimos 30 años permite no sólo determinar si un átomo es paramagnético, sino también saber cuántos electrones no apareados están presentes (figura 5.26). Los resultados experimentales indican que el átomo de helio es diamagnético en su estado fundamental. Por tanto, los dos electrones en el orbital 1*s* deben estar apareados de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y el gas de helio es diamagnético. Conviene tener presente que cualquier átomo que tenga un número *impar* de electrones siempre tendrá uno o más espines no apareados dado que se necesita un número par de electrones para completar el apareamiento. Por otra parte, los átomos que tienen un número par de electrones pueden ser diamagnéticos o paramagnéticos. Más adelante veremos el origen de este comportamiento.

El átomo de litio ($Z = 3$) es otro de los ejemplos a examinar. Este átomo tiene tres electrones, pero el tercero no puede ocupar el orbital 1*s* porque sería inevitable que tuviera los cuatro números cuánticos iguales al de uno de los dos primeros electrones. Como consecuencia, este electrón "entra" en el siguiente orbital (de energía superior), que corresponde al orbital 2*s* (vea la figura 5.23). La configuración electrónica del litio es $1s^2 2s^1$ y su diagrama de orbital es



El átomo de litio tiene un electrón desapareado y por consiguiente es paramagnético.

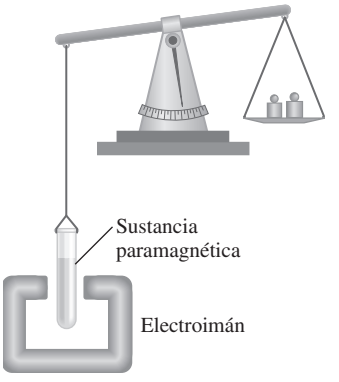


Figura 5.26 Inicialmente la sustancia paramagnética se pesó en una balanza. Cuando el electroimán se encendió, la balanza se desequilibró debido a que el tubo de muestra se llevó al interior del campo magnético. Una vez que se conoce la concentración y masa adicional necesaria para restablecer el equilibrio, es posible calcular el número de electrones desapareados en la sustancia.

El efecto pantalla en los átomos polielectrónicos

Las mediciones experimentales indican que el orbital 2*s* se encuentra en un nivel de energía menor que el del orbital 2*p*. ¿A qué se debe esto? Si se comparan las configuraciones electrónicas $1s^2 2s^1$ y $1s^2 2p^1$ se encuentra que en ambos casos el orbital 1*s* se llena con dos electrones. Como los orbitales 2*s* y 2*p* son más grandes que el orbital 1*s*, un electrón situado en cualesquiera de esos orbitales pasará (en promedio) más tiempo lejos del núcleo que un electrón de un orbital 1*s*. Se dice que un electrón en orbitales 2*s* o 2*p* está parcialmente "apantallado" de la fuerza de atracción del núcleo por los electrones 1*s*. La consecuencia importante de este efecto pantalla es que *disminuye* la atracción electrostática entre los protones del núcleo y el electrón del orbital 2*s* o 2*p*.

La densidad electrónica cambia al aumentar la longitud al núcleo en una forma que depende del tipo de orbital. Aunque un electrón en 2*s* pasa (en promedio) más tiempo cerca del núcleo que un electrón en 2*p*, la densidad cerca del núcleo es mayor para un electrón en 2*s* (vea en la figura 5.27 el máximo más pequeño para el orbital 2*s*). Por esta razón, se dice que el orbital 2*s* es "más penetrante" que el orbital 2*p*, y está menos apantallado por los electrones en 1*s*. De hecho, para el mismo número cuántico principal *n*, el poder de penetración disminuye con el aumento en el número cuántico del momento angular ℓ, es decir,

$$s > p > d > f > \ldots$$

Dado que la estabilidad de un electrón está determinada por la fuerza de atracción del núcleo se infiere que un electrón en 2*s* tendrá menor energía que un electrón en 2*p*. Dicho de otra forma, quitar un electrón en 2*p* demanda menos energía que la necesaria para un electrón en

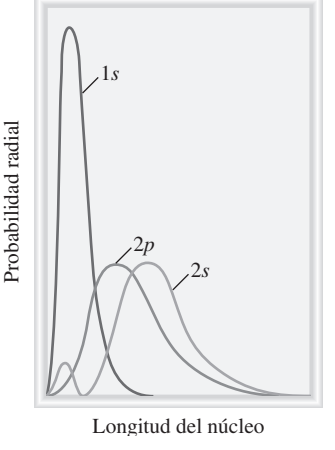
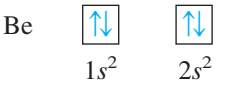


Figura 5.27 Gráficos de probabilidad radial (vea la figura 5.18) para los orbitales 1*s*, 2*s* y 2*p*. Los electrones 1*s* apantallan eficazmente a los electrones 2*s* y 2*p* del núcleo. El orbital 2*s* es más penetrante que el orbital 2*p*.

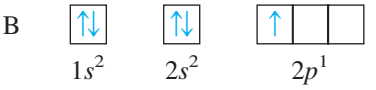
$2s$ porque el núcleo atrae con menos fuerza a un electrón en $2p$. El átomo de hidrógeno tiene sólo un electrón y, por tanto, no presenta el efecto pantalla.

Siguiendo con el análisis de los átomos de los primeros 10 elementos, pasemos ahora al berilio ($Z = 4$). Su configuración electrónica en el estado fundamental es $1s^2 2s^2$, o



Como era de esperarse, los átomos de berilio son diamagnéticos.

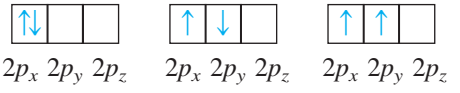
La configuración electrónica del boro ($Z = 5$) es $1s^2 2s^2 2p^1$, o



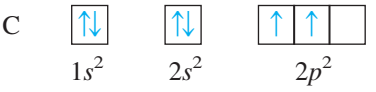
Observe que el electrón no apareado podría estar en los orbitales $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$. Esta elección es totalmente arbitraria porque los tres orbitales p tienen energías equivalentes. Por último, el diagrama muestra que los átomos de boro son paramagnéticos.

Regla de Hund

La configuración electrónica del carbono ($Z = 6$) es $1s^2 2s^2 2p^2$. El siguiente diagrama muestra las distintas formas en las que se pueden distribuir dos electrones entre los tres orbitales p:

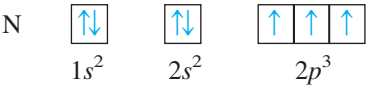


Ninguna de las tres distribuciones viola el principio de exclusión de Pauli, de modo que sólo queda determinar cuál de ellas dará más estabilidad. La respuesta se encuentra en la ***regla de Hund***,[14] la cual establece que la *distribución electrónica más estable en los subniveles es la que tiene el mayor número de espines paralelos*. La distribución del diagrama *c*) satisface esta condición. En los diagramas *a*) y *b*) los espines se cancelan entre sí, de modo que el diagrama de orbital para el carbono es



Desde un punto de vista cualitativo es fácil entender por qué es preferible el diagrama *c*) en lugar del *a*). En este último, los dos electrones están en el mismo orbital $2p_x$. Como están más cercanos, hay mayor repulsión mutua que cuando ocupan dos orbitales separados, ya sea $2p_x$ o $2p_y$. La preferencia de la distribución *c*) más que la de *b*) es más sutil, pero se justifica sobre bases teóricas. El hecho de que los átomos de carbono sean paramagnéticos, con dos electrones no apareados, concuerda con la regla de Hund.

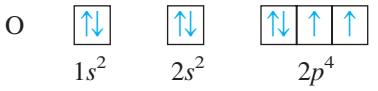
La configuración electrónica del nitrógeno ($Z = 7$) es $1s^2 2s^2 2p^3$:



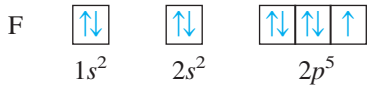
Otra vez, la regla de Hund establece que los tres electrones $2p$ tienen espines paralelos entre sí; en consecuencia, el átomo de nitrógeno es paramagnético: contiene tres electrones desapareados.

[14] Frederick Hund (1896-1997). Físico alemán. El trabajo de Hund se basó principalmente en la mecánica cuántica. También ayudó a desarrollar la teoría del orbital molecular de los enlaces químicos.

La configuración electrónica del oxígeno ($Z = 8$) es $1s^2 2s^2 2p^4$. Un átomo de oxígeno tiene dos electrones no apareados:

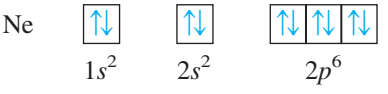


La configuración electrónica del flúor ($Z = 9$) es $1s^2 2s^2 2p^5$. Los nueve electrones se distribuyen de la siguiente manera:



El átomo de flúor tiene un electrón no apareado.

En el neón ($Z = 10$), el subnivel $2p$ está totalmente lleno. La configuración electrónica de este elemento es $1s^2 2s^2 2p^6$, y *todos* los electrones están apareados:



Por tanto, el gas de neón deberá ser diamagnético, como lo demuestran las observaciones experimentales.

Reglas generales para la asignación de electrones en los orbitales atómicos

Con base en los ejemplos anteriores, es factible formular algunas reglas generales para determinar el máximo número de electrones que admiten los distintos subniveles y orbitales para un valor dado de n:

1. Cada capa o nivel de número cuántico principal n contiene n subniveles. Por ejemplo, si $n = 2$, hay dos subniveles (dos valores de ℓ) de números cuánticos de momento angular 0 y 1.
2. Cada subnivel de número cuántico ℓ contiene $(2\ell + 1)$ orbitales. Por ejemplo, si $\ell = 1$, hay tres orbitales p.
3. Cada orbital admite un máximo de dos electrones. Por tanto, el máximo número de electrones es simplemente el doble del número de orbitales empleados.
4. De acuerdo con la fórmula $2n^2$ es fácil calcular el máximo número de electrones que puede tener un átomo en el nivel principal n.

En los ejemplos 5.9 y 5.10 se muestra el procedimiento para calcular el número de electrones en los orbitales e identificarlos con los cuatro números cuánticos.

EJEMPLO 5.9

¿Cuál es el máximo número de electrones que es posible encontrar en el nivel principal para el que $n = 3$?

Estrategia Se nos proporciona el número cuántico principal (n), así que podemos determinar todos los valores posibles del número cuántico de momento angular (ℓ). Las reglas anteriores muestran que el número de orbitales para cada valor de ℓ es $(2\ell + 1)$. Por tanto, podemos determinar el número total de orbitales. ¿Cuántos electrones puede recibir cada orbital?

(*continúa*)

Solución Cuando $n = 3$, $\ell = 0$, 1 y 2. El número de orbitales para cada valor de ℓ está dado por

Valor de ℓ	Número de orbitales $(2\ell + 1)$
0	1
1	3
2	5

En total hay nueve orbitales. Como cada uno puede acomodar dos electrones, el máximo número de electrones que habrá en los orbitales es 2×9, es decir 18.

Verificación Si utilizamos la fórmula (n^2) como en el ejemplo 5.7, podemos ver que el número total de orbitales es 3^2 y el número total de electrones es $2(3^2)$ o 18. En general, el número total de electrones en un nivel principal de energía n es $2n^2$.

Problemas similares: 5.64, 5.65.

Ejercicio de práctica Calcule el número total de electrones que pueden encontrarse en el nivel principal para el que $n = 4$.

EJEMPLO 5.10

El átomo de oxígeno tiene un total de ocho electrones. Escriba los cuatro números cuánticos para cada uno de estos electrones en su estado fundamental.

Estrategia Comenzamos con $n = 1$ y procedemos a llenar los orbitales en el orden mostrado en la figura 5.24. Para cada valor de n determinamos los posibles valores de ℓ. Para cada valor de ℓ asignamos los posibles valores de m_ℓ. Podemos colocar los electrones en los orbitales de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

Solución Comenzamos con $n = 1$, por lo que $\ell = 0$, un subnivel que corresponde al orbital 1*s*. Este orbital puede acomodar un total de dos electrones. En seguida, $n = 2$, y ℓ puede ser 0 o bien 1. El subnivel $\ell = 0$ tiene un orbital 2*s*, capaz de acomodar dos electrones. Los cuatro electrones restantes se acomodan en el subnivel $\ell = 1$, que tiene tres orbitales 2*p*. El diagrama de los orbitales es:

O

$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Electrón	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Orbital
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	1*s*
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	2*s*
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5	2	1	−1	$+\frac{1}{2}$	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	
7	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	
8	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

Desde luego, la colocación del octavo electrón en el orbital asignado como m_ℓ es arbitraria. También es correcto asignarlo a $m_\ell = 0$ o $m_\ell = -1$.

Problema similar: 5.91.

Ejercicio de práctica Escriba un conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los electrones del boro (B).

En este punto resumamos lo que el examen de los primeros diez elementos nos ha revelado acerca de las configuraciones electrónicas en estado fundamental y las propiedades de los electrones en los átomos:

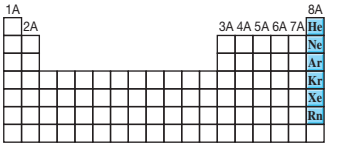
1. No puede haber dos electrones en el mismo átomo con los mismos cuatro números cuánticos. Éste es el principio de exclusión de Pauli.
2. Cada orbital puede alojar un máximo de dos electrones, los cuales deben tener espines opuestos, o diferentes números cuánticos de espín electrónico.
3. La configuración electrónica más estable en un subnivel es aquella que tiene el mayor número de espines paralelos. Ésta es la regla de Hund.
4. Los átomos paramagnéticos son aquellos en los que uno o más electrones están no apareados. Los átomos diamagnéticos son aquellos en los que todos los espines electrónicos están apareados.
5. En un átomo de hidrógeno, la energía del electrón depende sólo de su número cuántico principal n. En un átomo polielectrónico, la energía de un electrón depende tanto de n como de su número cuántico del momento angular ℓ.
6. En un átomo polielectrónico los subniveles se llenan en el orden mostrado en la figura 5.21.
7. Para los electrones del mismo número cuántico principal, su poder penetrante o proximidad al núcleo disminuye en orden $s > p > d > f$. Esto significa que, por ejemplo, se requiere más energía para separar un electrón 3s de un átomo polielectrónico que la que se requiere para separar un electrón 3p.

5.9 El principio de construcción

En este apartado aplicamos al resto de los elementos las reglas utilizadas para escribir las configuraciones electrónicas de los 10 primeros elementos. Este procedimiento se fundamenta en el principio de Aufbau. El ***principio de Aufbau*** establece que *cuando los protones se incorporan al núcleo de uno en uno para construir los elementos, los electrones se suman de la misma forma a los orbitales atómicos*. Este procedimiento da un conocimiento preciso de las configuraciones electrónicas de los elementos en el estado fundamental. Como veremos más adelante, el conocimiento de las configuraciones electrónicas es fundamental para entender y predecir las propiedades de los elementos; además, explica por qué la tabla periódica funciona tan bien.

El vocablo alemán "Aufbau" significa "construcción".

La tabla 5.3 muestra las configuraciones electrónicas de los elementos en su estado fundamental, desde el H ($Z = 1$) hasta el Rg ($Z = 111$). Con excepción del hidrógeno y del helio, las configuraciones electrónicas de todos los elementos se representan por un ***núcleo de gas noble***, que muestra entre *paréntesis el símbolo del gas noble que antecede al elemento a considerar*, seguido por los símbolos de los subniveles superiores llenos que ocupan los niveles externos. Observe que las configuraciones electrónicas de los subniveles superiores llenos en los niveles externos de los elementos que van del sodio ($Z = 11$) al argón ($Z = 18$) siguen un patrón semejante a las de los elementos litio ($Z = 3$) hasta el neón ($Z = 10$).



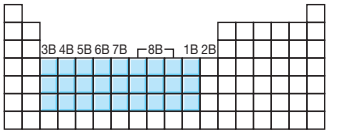
Los gases nobles.

Como se mencionó en la sección 5.7, en un átomo polielectrónico primero se llena el subnivel 4s y después el 3d (vea la figura 5.24). Por tanto, la configuración electrónica del potasio ($Z = 19$) es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Dado que $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ es la configuración electrónica del argón, resulta más sencillo escribir la configuración electrónica del potasio como $[Ar]4s^1$, donde [Ar] representa el "núcleo del argón". De la misma forma podemos escribir la configuración electrónica del calcio ($Z = 20$) como $[Ar]4s^2$. La colocación del electrón más externo del potasio en el orbital 4s (y no en el 3d) se sustenta en las evidencias experimentales. Las siguientes comparaciones también sugieren que ésta es la configuración correcta. Las propiedades químicas del potasio son parecidas a las del litio y el sodio, los primeros dos miembros de los metales alcalinos. En estos dos elementos, el último electrón está en un orbital s (no hay ambigüedad en la asignación de sus configuraciones electrónicas); en consecuencia, cabe esperar que el último electrón del potasio ocupe el orbital 4s en lugar del 3d.

TABLA 5.3 Configuración electrónica de los elementos en su estado fundamental*

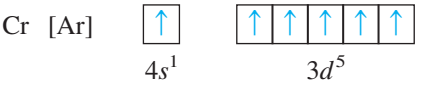
Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica	Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica	Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica
1	H	$1s^1$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	75	Re	$[Xe]6s^24f^{14}5d^5$
2	He	$1s^2$	39	Y	$[Kr]5s^24d^1$	76	Os	$[Xe]6s^24f^{14}5d^6$
3	Li	$[He]2s^1$	40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$
4	Be	$[He]2s^2$	41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	78	Pt	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$
5	B	$[He]2s^22p^1$	42	Mo	$[Kr]5s^14d^5$	79	Au	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$
6	C	$[He]2s^22p^2$	43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$
7	N	$[He]2s^22p^3$	44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	81	Tl	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$
8	O	$[He]2s^22p^4$	45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	82	Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
9	F	$[He]2s^22p^5$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	83	Bi	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	84	Po	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$
11	Na	$[Ne]3s^1$	48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	85	At	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	86	Rn	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	89	Ac	$[Rn]7s^26d^1$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	90	Th	$[Rn]7s^26d^2$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	91	Pa	$[Rn]7s^25f^26d^1$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	92	U	$[Rn]7s^25f^36d^1$
19	K	$[Ar]4s^1$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	93	Np	$[Rn]7s^25f^46d^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	57	La	$[Xe]6s^25d^1$	94	Pu	$[Rn]7s^25f^6$
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$	58	Ce	$[Xe]6s^24f^15d^1$	95	Am	$[Rn]7s^25f^7$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	59	Pr	$[Xe]6s^24f^3$	96	Cm	$[Rn]7s^25f^76d^1$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	60	Nd	$[Xe]6s^24f^4$	97	Bk	$[Rn]7s^25f^9$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$	61	Pm	$[Xe]6s^24f^5$	98	Cf	$[Rn]7s^25f^{10}$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	62	Sm	$[Xe]6s^24f^6$	99	Es	$[Rn]7s^25f^{11}$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	63	Eu	$[Xe]6s^24f^7$	100	Fm	$[Rn]7s^25f^{12}$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	64	Gd	$[Xe]6s^24f^75d^1$	101	Md	$[Rn]7s^25f^{13}$
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	65	Tb	$[Xe]6s^24f^9$	102	No	$[Rn]7s^25f^{14}$
29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$	66	Dy	$[Xe]6s^24f^{10}$	103	Lr	$[Rn]7s^25f^{14}6d^1$
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	67	Ho	$[Xe]6s^24f^{11}$	104	Rf	$[Rn]7s^25f^{14}6d^2$
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	68	Er	$[Xe]6s^24f^{12}$	105	Db	$[Rn]7s^25f^{14}6d^3$
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	69	Tm	$[Xe]6s^24f^{13}$	106	Sg	$[Rn]7s^25f^{14}6d^4$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	70	Yb	$[Xe]6s^24f^{14}$	107	Bh	$[Rn]7s^25f^{14}6d^5$
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	71	Lu	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$	108	Hs	$[Rn]7s^25f^{14}6d^6$
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	72	Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$	109	Mt	$[Rn]7s^25f^{14}6d^7$
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	73	Ta	$[Xe]6s^24f^{14}5d^3$	110	Ds	$[Rn]7s^25f^{14}6d^8$
37	Rb	$[Kr]5s^1$	74	W	$[Xe]6s^24f^{14}5d^4$	111	Rg	$[Rn]7s^25f^{14}6d^9$

* El símbolo [He] se denomina núcleo de helio y representa $1s^2$. [Ne] se denomina núcleo de neón y representa $1s^22s^22p^6$. [Ar] se denomina núcleo de argón y representa $[Ne]3s^23p^6$. [Kr] se denomina núcleo de kriptón y representa $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$. [Xe] se denomina núcleo de xenón y representa $[Kr]5s^24d^{10}5p^6$. [Rn] se denomina núcleo de radón y representa $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$.

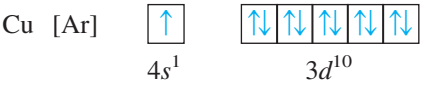


Los metales de transición.

Los elementos que van del escandio ($Z = 21$) al cobre ($Z = 29$) son metales de transición. En los ***metales de transición***, los *subniveles* d *están parcialmente llenos, o forman cationes con facilidad que tienen este subnivel incompleto*. Consideremos la primera serie de metales de transición, desde el escandio hasta el cobre. En esta serie, los electrones adicionales se acomodan en los orbitales 3*d* siguiendo la regla de Hund. Sin embargo, hay dos irregularidades. La configuración electrónica del cromo ($Z = 24$) es $[Ar]4s^1 3d^5$ y no $[Ar]4s^2 3d^4$, como se podría esperar. En el cobre se observa el mismo patrón, ya que su configuración electrónica es $[Ar]4s^1 3d^{10}$ en lugar de $[Ar]4s^2 3d^9$. Esta distribución se explica porque hay una estabilidad ligeramente mayor con los subniveles casi llenos ($3d^5$) y completamente llenos ($3d^{10}$). Los electrones que se encuentran en el mismo subnivel (en este caso, los orbitales *d*) tienen la misma energía pero distinta distribución espacial. En consecuencia, su apantallamiento mutuo es relativamente pequeño y el núcleo los atrae con mayor fuerza cuando tienen la configuración $3d^5$. De acuerdo con la regla de Hund, el diagrama de orbital para el Cr es



Así, el Cr tiene un total de seis electrones no apareados. El diagrama de orbital para el cobre es



De nuevo, en este caso también se gana más estabilidad con el subnivel 3*d* completamente lleno. En general, los subniveles casi llenos y completamente llenos tienen mayor estabilidad.

Los subniveles 4*s* y 4*p* se llenan con el patrón más sencillo en los elementos que van del Zn ($Z = 30$) al Kr ($Z = 36$). En el rubidio ($Z = 37$), los electrones comienzan a entrar por el nivel de energía $n = 5$.

Las configuraciones electrónicas de los metales de la segunda serie de transición [itrio ($Z = 39$) hasta plata ($Z = 47$)] también son irregulares, aunque aquí no se dan más detalles.

El sexto periodo de la tabla periódica comienza con cesio ($Z = 55$) y bario ($Z = 56$), que tienen las configuraciones electrónicas $[Xe]6s^1$ y $[Xe]6s^2$, respectivamente. Luego va el lantano ($Z = 57$). Según la figura 5.24, esperaríamos que después de llenar el orbital 6*s*, los demás electrones se acomodaran en los orbitales 4*f*. La realidad es que las energías de los orbitales 5*d* y 4*f* son muy parecidas. De hecho, en el lantano el orbital 4*f* es un poco más energético que el 5*d*, de ahí que su configuración electrónica sea $[Xe]6s^2 5d^1$ en lugar de $[Xe]6s^2 4f^1$.

Después del lantano siguen los 14 elementos que forman la ***serie de los lantánidos*** o de las ***tierras raras***, que van del cerio ($Z = 58$) al lutecio ($Z = 71$). Los metales de esta serie *tienen los subniveles 4f parcialmente llenos o con facilidad forman cationes que tienen estos subniveles incompletos*. Los electrones que se suman se acomodan en los orbitales 4*f*. Este subnivel se llena totalmente en el lutecio, y el siguiente electrón entra en el subnivel 5*d*. Observe que la configuración electrónica del gadolinio ($Z = 64$) es $[Xe]6s^2 4f^7 5d^1$ en lugar de $[Xe]6s^2 4f^8$. Como el cromo, el gadolinio gana más estabilidad con el subnivel ($4f^7$) semilleno.

Los metales de la tercera serie de transición, incluidos el lantano y el hafnio ($Z = 72$) hasta llegar al oro ($Z = 79$), se distinguen porque tienen lleno el subnivel 5*d*. Con Hg ($Z = 80$), los orbitales 6*s* y 5*d* ahora se llenan. Después se llena el subnivel 6*p* y este patrón continúa hasta el radón ($Z = 86$).

La *última hilera de elementos* corresponde a la ***serie de los actínidos***, que comienza con el torio ($Z = 90$). *Muy pocos de estos elementos se encuentran en la naturaleza; la mayor parte se ha sintetizado*.

Con algunas excepciones, es factible escribir la configuración electrónica de cualquier elemento empleando como guía la figura 5.24. Con los elementos que se debe tener más cuidado es con los metales de transición, los lantánidos y los actínidos. Como se señaló antes, para valores grandes del número cuántico principal *n*, el orden de llenado de un subnivel en un elemento puede cambiar para el siguiente elemento. En la figura 5.28 se agrupan los elementos según el tipo de subnivel que ocupan los electrones más externos.

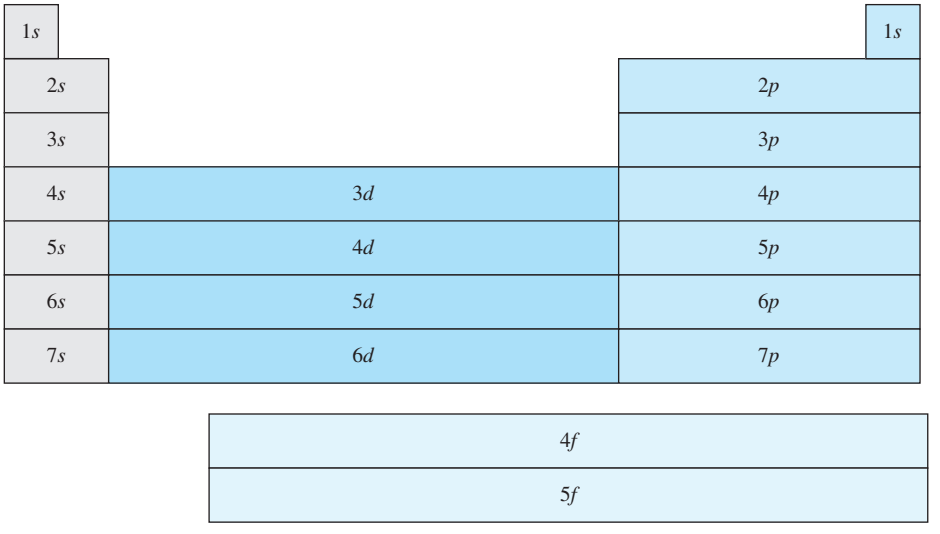
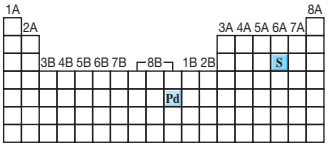


Figura 5.28 Clasificación de los grupos de elementos en la tabla periódica de acuerdo con el tipo de subnivel externo llenado por los electrones.



EJEMPLO 5.11

Escriba las configuraciones electrónicas *a*) del azufre (S) y *b*) del paladio (Pd) en su estado fundamental. El paladio es diamagnético.

a) Estrategia ¿Cuántos electrones hay en el átomo de S ($Z = 16$)? Comenzamos con $n = 1$ y seguimos llenando orbitales en el orden mostrado en la figura 5.24. Para cada valor de ℓ, asignamos los valores posibles de m_ℓ. Podemos colocar los electrones en los orbitales de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund y después escribir la configuración electrónica. La tarea se simplifica si utilizamos el núcleo de gas noble que precede al S para los electrones internos.

Solución El azufre tiene 16 electrones. El núcleo de gas noble en este caso es [Ne]. (Ne es el gas noble en el periodo que precede al azufre.) [Ne] representa $1s^2 2s^2 2p^6$. Esto deja seis electrones para llenar el subnivel $3s$ y llenar parcialmente el subnivel $3p$. Así, la configuración electrónica del S es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ o $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$.

b) Estrategia Podemos utilizar el mismo método que en *a*). ¿Qué implica que se afirme que el Pd es un elemento diamagnético?

Solución El paladio tiene 46 electrones. El núcleo de gas noble en este caso es [Kr]. (El Kr es el gas noble en el periodo que antecede al paladio.) [Kr] representa

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$$

Los 10 electrones restantes se distribuyen entre los orbitales $4d$ y $5s$. Las tres elecciones son 1) $4d^{10}$, 2) $4d^9 5s^1$ y 3) $4d^8 5s^2$. Debido a que el paladio es diamagnético, todos los electrones se aparean y su configuración electrónica debe ser

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$$

o simplemente $[\text{Kr}]4d^{10}$. Las configuraciones en 2) y 3) representan elementos paramagnéticos.

Verificación Para confirmar la respuesta, escriba los diagramas orbitales de 1), 2) y 3).

Ejercicio de práctica Escriba la configuración electrónica del estado fundamental del fósforo (P).

Problemas similares: 5.87, 5.88.

Revisión de conceptos

Identifique el átomo que tiene la siguiente configuración electrónica de estado fundamental $[\text{Ar}]4s^2 3d^6$.

Ecuaciones básicas

$u = \lambda\upsilon$	(5.1)	Relaciona la rapidez de una onda con su frecuencia y longitud de onda.
$E = h\upsilon$	(5.2)	Relaciona la energía de un cuanto (y de un fotón) con la frecuencia.
$E = h\dfrac{c}{\lambda}$	(5.3)	Relaciona la energía de un cuanto (y de un fotón) con la longitud de onda.
$h\upsilon = \text{KE} + W$	(5.4)	El efecto fotoeléctrico.
$E_n = -R_\text{H}\left(\dfrac{1}{n^2}\right)$	(5.5)	La energía de un electrón de un átomo de hidrógeno en el estado n.
$\Delta E = h\nu = R_\text{H}\left(\dfrac{1}{n_\text{i}^2} - \dfrac{1}{n_\text{f}^2}\right)$	(5.6)	Energía de un fotón absorbida o emitida conforme el electrón transita del nivel n_i al nivel n_f.
$\lambda = \dfrac{h}{mu}$	(5.8)	Relaciona la longitud de onda de una partícula con su masa m y rapidez u.
$\Delta x \Delta p \geq \dfrac{h}{4\pi}$	(5.9)	Calcula la incertidumbre en la posición o en el momento de una partícula.

Resumen de conceptos

1. La teoría cuántica desarrollada por Planck explica plenamente la emisión de radiación de los sólidos calentados. La teoría cuántica establece que los átomos y moléculas emiten energía radiante en cantidades discretas (cuanto) y no en forma continua. Este comportamiento está gobernado por la relación $E = h\upsilon$, donde E es la energía de la radiación, h es la constante de Planck y υ es la frecuencia de la radiación. La energía se emite siempre en múltiplos enteros de $h\upsilon$ ($1\ h\upsilon$, $2\ h\upsilon$, $3\ h\upsilon$,. . .).
2. Con la teoría cuántica, Einstein resolvió otro misterio de la física: el efecto fotoeléctrico. Einstein propuso que la luz se comporta como una corriente de partículas (fotones).
3. El espectro de líneas del hidrógeno, que aún era un misterio para los físicos del siglo XIX, también se explicaba con la teoría cuántica. El modelo que desarrolló Bohr para el átomo de hidrógeno suponía que la energía de su único electrón está cuantizada, es decir, limitada a ciertos valores definidos de energía por un entero, el número cuántico principal.
4. El estado de energía más estable de un electrón es el estado fundamental. Se dice que un electrón que se encuentra en un nivel de energía superior al de su estado más estable está en un estado excitado. En el modelo de Bohr, un electrón emite un fotón cuando pasa de un estado de mayor energía (un estado excitado) a otro de menor energía (el estado fundamental u otro estado menos excitado). La liberación de cantidades específicas de energía en forma de fotones explica las líneas del espectro de emisión del hidrógeno.
5. De Broglie amplió la descripción de Einstein del comportamiento onda-partícula de la luz a toda la materia en movimiento. La longitud de onda de una partícula en movimiento, de masa m y rapidez u, se expresa con la ecuación $\lambda = h/mu$ formulada por de Broglie.
6. La ecuación de Schrödinger describe los movimientos y energías de partículas submicroscópicas. Esta ecuación revolucionó la mecánica cuántica y abrió una nueva era para la física.
7. La ecuación de Schrödinger expresa los posibles estados de energía del electrón de un átomo de hidrógeno y la probabilidad de hallarlo en cierta región alrededor del núcleo. Estos resultados son aplicables con una exactitud razonable a los átomos polielectrónicos.
8. Un orbital atómico es una función (ψ) que define la distribución de densidad electrónica (ψ^2) en el espacio. Los orbitales se representan con diagramas de densidad electrónica o diagramas de contorno de superficie.
9. Cada electrón presente en un átomo se define por cuatro números cuánticos: el número cuántico principal n, que identifica la capa o nivel de energía principal del orbital; el número cuántico del momento angular ℓ, que determina la forma del orbital; el número cuántico magnético m_ℓ, que especifica la orientación del orbital en el espacio; y el número cuántico de espín electrónico m_s, que indica la dirección del espín del electrón en su propio eje.
10. El orbital individual s de cada nivel de energía es esférico y está centrado alrededor del núcleo. Cada uno de los tres orbitales p presentes en el nivel $n = 2$ y superiores tiene dos lóbulos; los pares de lóbulos forman ángulos rectos entre sí. A partir de $n = 3$ hay cinco orbitales d, de formas y orientaciones complejas.
11. La energía del electrón del átomo de hidrógeno está determinada sólo por su número cuántico principal. En los átomos polielectrónicos, el número cuántico principal y el número cuántico de momento angular determinan la energía de un electrón.

12. Dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (principio de exclusión de Pauli).
13. La distribución electrónica más estable en un subnivel es la que tiene el mayor número de espines paralelos (regla de Hund). Los átomos que tienen uno o más espines no apareados son paramagnéticos. Los átomos que tienen todos los electrones apareados son diamagnéticos.
14. El principio de Aufbau es la guía para la construcción de los elementos. La tabla periódica los clasifica según sus números atómicos y, por tanto, por las configuraciones electrónicas de sus átomos.

Términos básicos

Amplitud, p. 132
Átomo polielectrónico, p. 150
Configuración electrónica, p. 157
Cuanto, p. 135
Densidad electrónica, p. 150
Diagrama de contorno de superficie, p. 154
Diamagnético, p. 159
Efecto fotoeléctrico, p. 136
Espectro de emisión, p. 138
Espectro de líneas, p. 139
Estado excitado (o nivel excitado), p. 141
Estado fundamental (o nivel basal), p. 141
Fotón, p. 136
Frecuencia (υ), p. 132
Longitud de onda (λ), p. 132
Metales de transición, p. 165
Nodo, p. 145
Núcleo de gas noble, p. 163
Números cuánticos, p. 150
Onda, p. 132
Onda electromagnética, p. 133
Orbital atómico, p. 150
Paramagnético, p. 159
Principio de Aufbau, p. 163
Principio de exclusión de Pauli, p. 158
Principio de incertidumbre de Heisenberg, p. 149
Radiación electromagnética, p. 133
Regla de Hund, p. 160
Serie de los actínidos, p. 165
Serie de los lantánidos (o de las tierras raras), p. 165

Desarrollo de competencias

Teoría cuántica y radiación electromagnética

Preguntas de repaso

5.1 ¿Qué es una onda? Explique los siguientes términos relacionados con las ondas: longitud de onda, frecuencia y amplitud.

5.2 ¿Cuáles son las unidades de la longitud de onda y la frecuencia de las ondas electromagnéticas? ¿Cuál es la rapidez de la luz, en metros por segundo y en millas por hora?

5.3 Enumere los tipos de radiación electromagnética. Comience con la radiación que tiene la longitud de onda más larga y termine con la de longitud de onda más corta.

5.4 Dé los valores máximo y mínimo de longitud de onda que definen la región visible del espectro electromagnético.

5.5 Explique brevemente la teoría cuántica de Planck y el concepto de cuanto. ¿Cuáles son las unidades de la constante de Planck?

5.6 Dé dos ejemplos comunes que ilustren el concepto cuántico.

Problemas

5.7 *a*) ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de la luz con una frecuencia de 8.6×10^{13} Hz? *b*) ¿Cuál es la frecuencia en (Hz) de la luz con una longitud de onda de 566 nm?

5.8 *a*) ¿Cuál es la frecuencia de la luz que tiene una longitud de onda de 456 nm? *b*) ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de una radiación que tiene una frecuencia de 2.45×10^9 Hz? (Éste es el tipo de radiación empleada en los hornos de microondas.)

5.9 La longitud promedio entre Marte y la Tierra es de 1.3×10^8 millas. ¿Cuánto tiempo tomaría transmitir las imágenes de TV desde el vehículo espacial *Viking*, estacionado en la superficie de Marte, hasta la Tierra? (1 milla = 1.61 km.)

5.10 ¿Cuántos minutos le llevaría a una onda de radio viajar del planeta Venus a la Tierra? (La longitud promedio de Venus a la Tierra es de 28 millones de millas.)

5.11 La unidad SI de tiempo es el segundo, que se define como 9 192 631 770 ciclos de radiación asociada a cierto proceso de emisión en el átomo de cesio. Calcule la longitud de onda de esta radiación (con tres cifras significativas). ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta longitud de onda?

5.12 La unidad SI de longitud es el metro, que se define como una longitud igual a 1 650 763.73 longitudes de onda de la luz emitida por una transición de energía particular en los átomos de kriptón. Calcule la frecuencia de la luz con tres cifras significativas.

El efecto fotoeléctrico

Preguntas de repaso

5.13 Explique el significado del efecto fotoeléctrico.

5.14 ¿Qué son los fotones? ¿Qué impacto tuvo la explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico en el desarrollo de la interpretación de la naturaleza ondulatoria y corpuscular de la radiación electromagnética?

Problemas

5.15 Un fotón tiene una longitud de onda de 624 nm. Calcule la energía del fotón en joules.

5.16 El color azul del cielo se debe a la dispersión de la luz solar por las moléculas del aire. La luz azul tiene una frecuencia aproximada de 7.5×10^{14} Hz. *a*) Calcule la longitud de onda, en nm, asociada a esta radiación. *b*) Calcule la energía, en joules, de un solo fotón asociado a esta frecuencia.

5.17 Un fotón tiene una frecuencia de 6.0×10^{4} Hz. *a*) Convierta esta frecuencia en longitud de onda (nm). ¿Esta frecuencia cae en la región visible? *b*) Calcule la energía (en joules) de este fotón. *c*) Calcule la energía (en joules) de 1 mol de fotones con esta frecuencia.

5.18 ¿Cuál es la longitud de onda, en nm, de una radiación que tiene un contenido de energía de 1.0×10^{3} kJ/mol? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación?

5.19 Cuando el cobre es bombardeado con electrones de alta energía se emiten rayos X. Calcule la energía (en joules) asociada a estos fotones si la longitud de onda de los rayos X es de 0.154 nm.

5.20 Cierta forma de radiación electromagnética tiene una frecuencia de 8.11×10^{14} Hz. *a*) ¿Cuál es su longitud de onda en nanómetros? ¿En metros? *b*) ¿En qué región del espectro electromagnético se asignaría? *c*) ¿Cuál es la energía (en joules) de un cuanto de esta radiación?

5.21 La función de trabajo del potasio es de 3.68×10^{-19} J. *a*) ¿Cuál es la frecuencia mínima de luz necesaria para expulsar los electrones del metal? *b*) Calcule la energía cinética de los electrones expulsados cuando se usa una luz de frecuencia de 8.62×10^{14} s^{-1} para irradiar.

5.22 Cuando se refleja una luz de frecuencia igual a 2.11×10^{15} s^{-1} sobre la superficie del metal oro, la energía cinética de los electrones expulsados es de 5.83×10^{-19} J. ¿Cuál es la función de trabajo del oro?

Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno

Preguntas de repaso

5.23 *a*) ¿Qué es un nivel de energía? Explique la diferencia entre estado fundamental y estado excitado. *b*) ¿Qué son los espectros de emisión? ¿Cómo se distinguen los espectros de líneas de los espectros continuos?

5.24 *a*) Describa brevemente la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno y cómo explica ésta la forma de un espectro de emisión. ¿En qué se diferencia la teoría de Bohr de los conceptos de la física clásica? *b*) Explique el significado del signo negativo en la ecuación (5.5).

Problemas

5.25 Explique por qué los elementos producen sus colores característicos cuando emiten fotones.

5.26 Algunos compuestos de cobre emiten luz verde cuando son calentados a la flama. ¿Cómo sabría que la luz es de una sola longitud de onda o una mezcla de dos o más longitudes de onda?

5.27 ¿Un material fluorescente podría emitir radiación en la región ultravioleta tras absorber luz visible? Explique su respuesta.

5.28 Explique por qué los astrónomos pueden saber qué elementos se encuentran en las estrellas lejanas analizando la radiación electromagnética que emiten las estrellas.

5.29 Examine los siguientes niveles de energía de un átomo hipotético:

E_4 _____ -1.0×10^{-19} J
E_3 _____ -5.0×10^{-19} J
E_2 _____ -10×10^{-19} J
E_1 _____ -15×10^{-19} J

a) ¿Cuál es la longitud de onda del fotón que puede excitar un electrón desde el nivel E_1 hasta el nivel E_4? *b*) ¿Cuál es la energía (en joules) que debe tener un fotón para excitar un electrón desde el nivel E_2 hasta el nivel E_3? *c*) Cuando un electrón cae desde el nivel E_3 hasta el nivel E_1, se dice que el átomo experimenta emisión. Calcule la longitud de onda del fotón emitido en este proceso.

5.30 La primera línea de la serie de Balmer aparece a una longitud de onda de 656.3 nm. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los dos niveles de energía asociados a la emisión que da origen a esta línea espectral?

5.31 Calcule la longitud de onda (en nm) de un fotón emitido por un átomo de hidrógeno cuando su electrón cae del nivel $n = 5$ al nivel $n = 3$.

5.32 Calcule la frecuencia (en Hz) y la longitud de onda (en nm) del fotón emitido por un átomo de hidrógeno cuando su electrón cae del nivel $n = 4$ al nivel $n = 2$.

5.33 El análisis espectral minucioso muestra que la luz amarilla de las lámparas de sodio (como las de los arbotantes) está formada de fotones de dos longitudes de onda, 589.0 nm y 589.6 nm. ¿Cuál es la diferencia de energía (en joules) entre estos dos fotones?

5.34 Un electrón de un átomo de hidrógeno experimenta una transición desde un estado energético de número cuántico principal n_i, al estado $n = 2$. Si el fotón emitido tiene una longitud de onda de 434 nm, ¿cuál es la magnitud de n_i?

Dualidad onda-partícula

Preguntas de repaso

5.35 Explique el enunciado: la materia y la radiación tienen "naturaleza dual".

5.36 ¿Cómo explica la hipótesis de de Broglie el hecho de que las energías del electrón del átomo de hidrógeno están cuantizadas?

5.37 ¿Por qué la ecuación (5.8) funciona sólo para partículas submicroscópicas, como los electrones y los átomos, pero no para los objetos macroscópicos?

5.38 ¿Una pelota de beisbol en movimiento posee propiedades de onda? Si es así, ¿por qué no es posible determinar sus propiedades ondulatorias?

Problemas

5.39 Los neutrones térmicos son partículas que se mueven a velocidades comparables con las de las moléculas del aire a temperatura ambiente. Estos neutrones son los más efi-

caces para iniciar una reacción nuclear en cadena entre los isótopos de ^{235}U. Calcule la longitud de onda (en nm) asociada a un rayo de neutrones que se mueve a 7.00×10^2 m/s. (La masa de un neutrón es de 1.675×10^{-27} kg.)

5.40 Los protones pueden acelerarse a velocidades cercanas a las de la luz en los aceleradores de partículas. Estime la longitud de onda (en nm) de un protón que se desplaza a 2.90×10^8 m/s. (La masa de un protón es de 1.673×10^{-27} kg.)

5.41 ¿Cuál es la longitud de onda de de Broglie, en cm, de un colibrí de 12.4 g que vuela a 1.20×10^2 mph? (1 milla = 1.61 km.)

5.42 ¿Cuál es la longitud de onda (en nm) de de Broglie asociada a una pelota de ping-pong de 2.5 g que viaja a 35 mph?

Mecánica cuántica

Preguntas de repaso

5.43 ¿Cuáles son las limitaciones de la teoría de Bohr?

5.44 ¿Cuál es el principio de incertidumbre de Heisenberg? ¿Cuál es la ecuación de Schrödinger?

5.45 ¿Cuál es el significado físico de la función de onda?

5.46 ¿Cómo se utiliza el concepto de densidad electrónica para describir la posición de un electrón en el tratamiento de la mecánica cuántica para un átomo?

5.47 ¿Qué es un orbital atómico? ¿En qué se diferencia un orbital atómico de una órbita?

Orbitales atómicos

Preguntas de repaso

5.48 Describa la forma de los orbitales *s*, *p* y *d*. ¿Cómo se relacionan estos orbitales con los números cuánticos, n, ℓ y m_ℓ?

5.49 Indique los orbitales del hidrógeno en orden creciente de energía.

5.50 Describa las características de un orbital *s*, un orbital *p* y un orbital *d*. ¿Cuál de los siguientes orbitales no existe?: 1*p*, 2*s*, 2*d*, 3*p*, 3*d*, 3*f*, 4*g*.

5.51 ¿Por qué el diagrama de contorno de superficie es útil para representar un orbital atómico?

5.52 Describa los cuatro números cuánticos que definen a un electrón en un átomo.

5.53 ¿Qué número cuántico define un nivel? ¿Cuáles números cuánticos definen un subnivel?

5.54 ¿Cuáles de los cuatro números cuánticos (n, ℓ, m_ℓ, m_s) determinan: *a*) la energía de un electrón en un átomo de hidrógeno y en un átomo polielectrónico, *b*) el tamaño de un orbital, *c*) la forma de un orbital y *d*) la orientación de un orbital en el espacio?

Problemas

5.55 Un electrón de cierto átomo está en el nivel cuántico $n = 2$. Enumere los posibles valores de los subniveles ℓ y m_ℓ.

5.56 Un electrón de un átomo está en el nivel cuántico $n = 3$. Enumere los posibles valores de los subniveles ℓ y m_ℓ.

5.57 Dé los valores de los números cuánticos asociados a los siguientes orbitales: *a*) 2*p*, *b*) 3*s*, *c*) 5*d*.

5.58 Dé los valores de los números cuánticos de un electrón en los siguientes orbitales: *a*) 3*s*, *b*) 4*p*, *c*) 3*d*.

5.59 Analice las diferencias y semejanzas entre un orbital 1*s* y un orbital 2*s*.

5.60 ¿Cuál es la diferencia entre un orbital $2p_x$ y un orbital $2p_y$?

5.61 Enumere los subniveles y orbitales asociados al número cuántico principal n, si $n = 5$.

5.62 Enumere los subniveles y orbitales asociados al número cuántico principal n, si $n = 6$.

5.63 Calcule el número total de electrones que pueden ocupar *a*) un orbital *s*, *b*) tres orbitales *p*, *c*) cinco orbitales *d*, *d*) siete orbitales *f*.

5.64 ¿Cuál es el número total de electrones que pueden permanecer en todos los orbitales que tengan el mismo número cuántico principal n?

5.65 Determine el máximo número de electrones que se pueden encontrar en cada uno de los siguientes subniveles: 3*s*, 3*d*, 4*p*, 4*f*, 5*f*.

5.66 Indique el número total de: *a*) electrones *p* en el N ($Z = 7$); *b*) electrones *s* en el Si ($Z = 14$) y *c*) electrones 3*d* en el S ($Z = 16$).

5.67 Construya una tabla con todos los orbitales permitidos en los cuatro primeros niveles de energía principales del átomo de hidrógeno. Designe cada tipo (por ejemplo, *s, p*) y señale cuántos orbitales hay de cada tipo.

5.68 ¿Por qué los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d* tienen la misma energía en el átomo de hidrógeno pero distintas energías en un átomo polielectrónico?

5.69 Para cada uno de los siguientes pares de orbitales del hidrógeno, indique cuál es el que tiene más energía: *a*) 1*s*, 2*s*; *b*) 2*p*, 3*p*; *c*) $3d_{xy}$, $3d_{yz}$; *d*) 3*s*, 3*d*; *e*) 4*f*, 5*s*.

5.70 Para cada uno de los siguientes pares de orbitales de un átomo polielectrónico, indique cuál orbital es el que tiene menos energía: *a*) 2*s*, 2*p*; *b*) 3*p*, 3*d*; *c*) 3*s*, 4*s*; *d*) 4*d*, 5*f*.

Configuración electrónica

Preguntas de repaso

5.71 ¿Qué es la configuración electrónica? Describa el significado del principio de exclusión de Pauli y de la regla de Hund en la escritura de la configuración electrónica de los elementos.

5.72 Explique el significado del símbolo $4d^6$.

5.73 Explique el significado de los términos diamagnético y paramagnético. Dé un ejemplo de un átomo diamagnético y uno de un átomo paramagnético. ¿Qué significa la expresión "los electrones están apareados"?

5.74 ¿Qué significa el término "apantallamiento de electrones" en un átomo? Utilice el átomo de litio como ejemplo y

explique cómo influye este proceso en la energía de los electrones de un átomo.

Problemas

5.75 Señale cuáles de los siguientes conjuntos de números cuánticos son inaceptables y explique por qué:

a) $(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, *b*) $(3, 0, 0, +\frac{1}{2})$, *c*) $(2, 2, 1, +\frac{1}{2})$,

d) $(4, 3, -2, +\frac{1}{2})$, *e*) (3, 2, 1, 1)

5.76 Las configuraciones electrónicas del estado fundamental que se muestran aquí son incorrectas. Explique qué errores se han cometido en cada una y escriba las configuraciones electrónicas correctas:

Al: $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^3$

B: $1s^2 2s^2 2p^5$

F: $1s^2 2s^2 2p^6$

5.77 El número atómico de un elemento es 73. ¿Los átomos de este elemento son diamagnéticos o paramagnéticos?

5.78 ¿Cuántos electrones no apareados existen en cada uno de los siguientes átomos?: B, Ne, P, Sc, Mn, Se, Kr, Fe, Cd, I, Pb.

Principio de construcción

Preguntas de repaso

5.79 Enuncie el principio de Aufbau y explique qué función desempeña en la clasificación de los elementos en la tabla periódica.

5.80 Describa las características de los siguientes grupos de elementos: metales de transición, lantánidos, actínidos.

5.81 ¿Qué es el núcleo de un gas noble? ¿Por qué simplifica la escritura de las configuraciones electrónicas?

5.82 ¿Cuál es el grupo y el periodo del elemento osmio?

5.83 Defina los siguientes términos y dé un ejemplo de cada uno: metales de transición, lantánidos, actínidos.

5.84 ¿Por qué las configuraciones electrónicas del Cr y del Cu en su estado fundamental no corresponden a las que se esperaría?

5.85 Explique qué significa núcleo de gas noble. Escriba la configuración electrónica del núcleo de gas noble del xenón.

5.86 Comente qué tan correcto es el siguiente enunciado: "la probabilidad de encontrar dos electrones que tengan los cuatro números cuánticos iguales es cero".

Problemas

5.87 Aplique el principio de Aufbau para obtener la configuración electrónica del selenio en su estado fundamental.

5.88 Aplique el principio de Aufbau para obtener la configuración electrónica del tecnecio en su estado fundamental.

5.89 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos en su estado fundamental: B, V, Ni, As, I, Au.

5.90 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos en su estado fundamental: Ge, Fe, Zn, Ni, W, Tl.

5.91 La configuración electrónica de un átomo neutro es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Escriba un conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los electrones. ¿Cuál es el nombre de este elemento?

5.92 ¿Cuál de las siguientes especies tiene más electrones no apareados? S^+, S o S^-. Explique cómo llegó a la respuesta.

Problemas adicionales

5.93 Cuando un compuesto que contiene iones cesio se calienta a la llama de un mechero Bunsen, emite fotones con una energía de 4.30×10^{-19} J. ¿De qué color es la llama de cesio?

5.94 Explique si son correctos los siguientes enunciados: *a*) El electrón del átomo de hidrógeno está en una órbita que nunca se acerca al núcleo más de 100 pm. *b*) Los espectros de absorción atómica se deben a las transiciones de electrones desde niveles de menor energía a niveles de mayor energía. *c*) Un átomo polielectrónico se comporta en cierto modo como un sistema solar que tiene varios planetas.

5.95 Describa con exactitud las diferencias entre cada uno de los siguientes términos: *a*) longitud de onda y frecuencia, *b*) propiedades de onda y propiedades de partícula, *c*) energía cuántica y variación continua de energía.

5.96 ¿Cuál es el máximo número de electrones de un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos? Especifique en qué orbitales pueden hallarse estos electrones.

a) $n = 2, m_s = +\frac{1}{2}$; *b*) $n = 4, m_\ell = +1$; *c*) $n = 3, \ell = 2$;

d) $n = 2, \ell = 0, m_s = -\frac{1}{2}$; *e*) $n = 4, \ell = 3, m_\ell = -2$.

5.97 Identifique a los siguientes personajes y reseñe sus contribuciones al desarrollo de la teoría cuántica: Bohr, de Broglie, Einstein, Planck, Heisenberg, Schrödinger.

5.98 ¿Qué propiedades de los electrones se utilizan en un microscopio electrónico?

5.99 En un experimento fotoeléctrico, un estudiante utiliza una fuente de luz que tiene una frecuencia mayor de la necesaria para liberar a los electrones de cierto metal. Sin embargo, tras aplicar continuamente el rayo de luz en la misma zona del metal y por largo tiempo, el estudiante nota que la máxima energía cinética de los electrones emitidos empieza a disminuir, aunque la frecuencia de la luz se mantenga constante. Explique este comportamiento.

5.100 Una bola rápida lanzada por un pitcher se ha cronometrado en unas 100 mph. *a*) Calcule la longitud de onda (en nm) de una pelota de beisbol de 0.141 kg a esta rapidez. *b*) ¿Qué longitud de onda tendría un átomo de hidrógeno a la misma rapidez? (1 milla = 1 609 m.)

5.101 Si se toma en cuenta sólo la configuración electrónica del estado fundamental, ¿hay más elementos con átomos diamagnéticos o con átomos paramagnéticos? Explique su respuesta.

5.102 Un láser de rubí produce pulsos de radiación con duración de 1.00×10^{-9} s y longitud de onda de 633 nm. *a*) Si el láser produce 0.376 J de energía por pulso, ¿cuántos fotones se generan en cada pulso? *b*) Calcule la potencia del láser por pulso (en watts). (1 W = 1 J/s.)

5.103 Una muestra de 368 g de agua absorbe radiación infrarroja de 1.06×10^4 nm de un láser de dióxido de carbono. Suponiendo que toda la radiación absorbida se transforma en calor, calcule cuántos fotones se necesitan para elevar la temperatura del agua en 5.00°C a esa longitud de onda.

5.104 Se ha sugerido que la fotodisociación del agua

$$H_2O(l) + h\nu \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

puede ser una fuente de hidrógeno. El $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ para la reacción, calculado a partir de los datos termoquímicos, es de 285.8 kJ por mol de agua transformada. Calcule la máxima longitud de onda (en nm) que aportaría la energía suficiente. En principio, ¿sería factible utilizar la luz solar como fuente de energía para este proceso?

5.105 Las líneas espectrales de las series de Lyman y de Balmer no se traslapan. Compruebe este enunciado con el cálculo de la longitud de onda más larga asociada a la serie de Lyman y la longitud de onda más corta asociada a la serie de Balmer (en nm).

5.106 Sólo una fracción de la energía eléctrica suministrada a una lámpara de tungsteno se convierte en luz visible. El resto de la energía aparece como radiación infrarroja (es decir, calor). Una bombilla de 75 W transforma en luz visible 15.0% de la energía que recibe (suponiendo que la longitud de onda es de 550 nm). ¿Cuántos fotones emite la bombilla por segundo? (1 W = 1 J/s.)

5.107 Las lentes de ciertas gafas para sol tienen incorporados pequeños cristales de cloruro de plata (AgCl). Al exponerse a la luz de longitud de onda adecuada, sucede la siguiente reacción:

$$AgCl \longrightarrow Ag + Cl$$

Los átomos de Ag formados producen un color gris uniforme que atenúa los reflejos. Si el ΔH de la reacción es de 248 kJ/mol, calcule la máxima longitud de onda de la luz que puede inducir este proceso.

5.108 El ion He^+ tiene un solo electrón, de ahí que se parezca al ion hidrógeno. Calcule las longitudes de onda, en orden creciente, de las primeras cuatro transiciones del ion He^+ en la serie de Balmer. Compárelas con las longitudes de onda de las mismas transiciones en un átomo de H. Explique las diferencias. (La constante de Rydberg para el ion He^+ es de 8.72×10^{-18} J.)

5.109 El ozono (O_3) de la estratosfera absorbe la radiación nociva del Sol al experimentar la siguiente descomposición: $O_3 \longrightarrow O \leqq O_2$. *a*) Calcule el ΔH° de este proceso. *b*) Calcule la máxima longitud de onda de los fotones (en nm) que poseen esta energía para provocar la descomposición fotoquímica del ozono.

5.110 La retina del ojo humano es capaz de detectar luz cuando la energía radiante incidente es de por lo menos 4.0×10^{-17} J. ¿Cuántos fotones de una luz de 600 nm de longitud de onda equivalen a esta energía?

5.111 El electrón de un átomo de H puede regresar desde un estado excitado al estado fundamental de dos maneras: *a*) por transición directa con emisión de un fotón de longitud de onda λ_1 y *b*) pasando por un estado excitado intermedio que se alcanza con la emisión de un fotón de longitud de onda λ_2. Este intermediario decae posteriormente al estado fundamental emitiendo otro fotón de longitud de onda λ_3. Desarrolle una ecuación que relacione λ_1 a λ_2 y λ_3.

5.112 Se llevó a cabo un experimento fotoeléctrico aplicando por separado un láser de 450 nm (luz azul) y otro de 560 nm (luz amarilla) sobre una superficie metálica limpia y midiendo la cantidad de electrones liberados y su energía cinética. ¿Cuál luz generaría más electrones? ¿Cuál luz liberaría electrones de mayor energía cinética? Suponga que con cada luz láser se aplica la misma cantidad de energía a la superficie del metal y que sus frecuencias superan la frecuencia umbral.

5.113 Dibuje las formas (con contornos de superficie) de los siguientes orbitales: *a*) $2p_y$, *b*) $3d_{z^2}$, *c*) $3d_{x^2-y^2}$. (Muestre los ejes de las coordenadas en los dibujos.)

5.114 Todas las configuraciones electrónicas descritas en este capítulo se refieren a los átomos gaseosos en su estado fundamental. Un átomo puede absorber un cuanto de energía y promover uno de sus electrones a un orbital de mayor energía. Cuando esto sucede se dice que el átomo está en un estado excitado. En seguida se muestran las configuraciones electrónicas de algunos átomos excitados. Identifique estos átomos y escriba sus configuraciones electrónicas en el estado fundamental:

a) $1s^1 2s^1$
b) $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$
c) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$
d) $[Ar]4s^1 3d^{10} 4p^4$
e) $[Ne]3s^2 3p^4 3d^1$

5.115 Dibuje los diagramas de orbital de los átomos que tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

a) $1s^2 2s^2 2p^5$
b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

5.116 Si Rutherford y sus colaboradores hubieran utilizado electrones en lugar de partículas alfa para demostrar la estructura del núcleo, como se describe en el capítulo 2, ¿qué hubieran descubierto?

5.117 Los científicos han encontrado átomos de hidrógeno interestelar que tienen número cuántico n del orden de varios cientos. Calcule la longitud de onda de la luz emitida cuando un átomo de H experimenta una transición de $n = 236$ a $n = 235$. ¿En qué región del espectro electromagnético cae esta longitud de onda?

5.118 Calcule la longitud de onda de un átomo de helio cuya rapidez es igual a la raíz de la rapidez cuadrática media a 20°C.

5.119 La energía de ionización es la mínima requerida para quitar un electrón de un átomo. Esta energía suele estar expresada en unidades de kJ/mol, es decir, la energía en kilojoules necesaria para un mol de electrones a un mol de átomos. *a*) Calcule la energía de ionización del átomo de hidrógeno. *b*) Repita el cálculo para la remoción de electrones desde el estado $n = 2$.

5.120 Un electrón de un átomo de hidrógeno se excita desde el estado fundamental al estado $n = 4$. Indique (con falso o verdadero) qué tan ciertos son los siguientes enunciados:

a) $n = 4$ es el primer estado excitado.

b) Ionizar (quitar) un electrón desde $n = 4$ demanda más energía que desde el estado fundamental.

c) El electrón está más alejado (en promedio) del núcleo en el estado $n = 4$ que en el estado fundamental.

d) La longitud de onda de la luz emitida cuando el electrón cae del nivel $n = 4$ al nivel $n = 1$ es mayor que cuando lo hace desde $n = 4$ hasta $n = 2$.

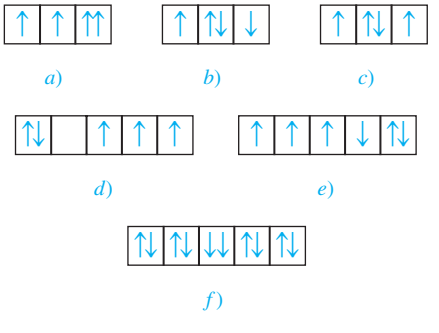
e) La longitud de onda que absorbe el átomo al pasar del nivel $n = 1$ hasta $n = 4$ es idéntica a la de la luz emitida cuando pasa desde $n = 4$ hasta $n = 1$.

5.121 La energía de ionización de cierto elemento es de 412 kJ/mol (vea el problema 5.119). Sin embargo, cuando los átomos de este elemento están en el primer estado excitado, la energía de ionización es de sólo 126 kJ/mol. Con base en esta información, calcule la longitud de onda de la luz emitida durante la transición desde el primer estado excitado hasta el estado fundamental.

5.122 Los alveolos son finos sacos de aire de los pulmones (vea el problema 5.132) que tienen un diámetro promedio de 5.0×10^{-5} m. Suponga que una molécula de oxígeno (5.3×10^{-26} kg) queda atrapada en uno de estos sacos. Calcule la incertidumbre asociada a la velocidad de esta molécula. (*Sugerencia:* La máxima incertidumbre en la posición de la molécula está dada por el diámetro del alveolo.)

5.123 ¿Cuántos fotones deben ser absorbidos a 660 nm para fundir 5.0×10^2 g de hielo? En promedio, ¿cuántas moléculas de H_2O de hielo se transforman en agua líquida por cada fotón? (*Sugerencia:* Para fundir 1 g de hielo a 0°C se necesitan 334 J.)

5.124 En seguida se muestra parte de los diagramas de orbital que representan las configuraciones electrónicas de ciertos elementos en su estado fundamental. ¿Cuál de estos diagramas viola el principio de exclusión de Pauli? ¿Cuál viola la regla de Hund?



5.125 La luz UV que broncea la piel cae en la región de 320 a 400 nm. Calcule la energía total (en joules) que absorbe una persona expuesta a esta radiación durante 2.0 horas, dado que en un intervalo de 80 nm (320 a 400 nm) chocan un total de 2.0×10^{16} fotones en la superficie de la Tierra por centímetro cuadrado por segundo y el área corporal expuesta es de 0.45 m^2. Suponga que el cuerpo absorbe sólo la mitad de la radiación y refleja el resto. (*Sugerencia:* Utilice una longitud de onda promedio de 360 nm para calcular la energía de un fotón.)

5.126 El Sol se rodea de un círculo blanco de material gaseoso llamado corona, que sólo es visible durante un eclipse total de Sol. La temperatura de la corona es de varios millones de grados Celsius, suficiente para romper las moléculas y quitar algunos o todos los electrones de los átomos. Los astronautas han estimado la temperatura de la corona examinando las líneas de emisión de los iones de algunos elementos, por ejemplo, analizando el espectro de emisión de los iones Fe^{14+}. Si se sabe que para convertir Fe^{13+} en Fe^{14+} se precisan 3.5×10^4 kJ/mol, estime la temperatura de la corona del Sol. (*Sugerencia:* La energía cinética promedio de un mol de gas es de $\frac{3}{2}RT$.)

5.127 En 1996, los físicos produjeron un antiátomo de hidrógeno. En este átomo, que equivale a la antimateria de un átomo ordinario, las cargas eléctricas de todas las partículas que lo forman están invertidas. Así, el núcleo de un antiátomo se forma de un antiprotón, con una masa igual a la del protón pero con carga negativa, mientras que en lugar del electrón existe un antielectrón (también conocido como positrón), cuya masa es igual a la del electrón pero lleva una carga positiva. ¿Cabría esperar que los niveles de energía, los espectros de emisión y los orbitales atómicos de un átomo de antihidrógeno fueran distintos de los del átomo de hidrógeno? ¿Qué sucedería si un átomo de antihidrógeno chocara con un átomo de hidrógeno?

5.128 En un microscopio electrónico, los electrones se aceleran al hacerlos pasar a través de una diferencia de voltaje. La energía cinética que adquieren los electrones es igual al voltaje multiplicado por la carga del electrón. Por tanto, una diferencia de voltaje de 1 volt imparte una energía cinética de 1.602×10^{-19} C × V o 1.602×10^{-19} J. Calcule la longitud de onda asociada a electrones acelerados por 5.00×10^3 volts.

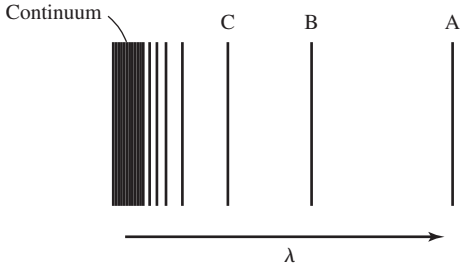
5.129 Un horno de microondas que opera a 1.22×10^8 nm se utiliza para calentar 150 mL de agua (aproximadamente el volumen de una taza de té) desde 20 hasta 100°C. Calcule el número de fotones necesarios si 92.0% de la energía del microondas se convierte en la energía térmica del agua.

5.130 El isótopo radiactivo Co-60 se utiliza en medicina nuclear para el tratamiento de ciertos tipos de cáncer. Calcule la longitud de onda y la frecuencia de una partícula gamma emitida con energía de 1.29×10^{11} J/mol.

5.131 *a*) Un electrón en estado fundamental del átomo de hidrógeno se mueve a una rapidez promedio de 5×10^6 m/s. Si la rapidez se conoce con una incertidumbre de 1%, ¿cuál será la incertidumbre al conocer su posición? Dado que el radio del átomo de hidrógeno en el estado fundamental es de 5.29×10^{-11}, explique su resultado. La masa de un electrón es de 9.1094×10^{-31} kg. *b*) Una bola de beisbol de 0.15 kg que se lanza a 100 mph tiene un impulso de 6.7 kg · m/s. Si la incertidumbre al medir el impulso es de 1.0×10^{-7} del impulso, calcule la incertidumbre en la posición de la pelota de beisbol.

Problemas especiales

5.132 Para iones parecidos al hidrógeno, es decir, iones que contienen sólo un electrón, la ecuación (5.5) se modificó como sigue: $E_n = -R_H Z^2(1/n^2)$, donde Z es el número atómico del átomo original. La figura de abajo representa el espectro de emisión, en fase gaseosa, de ese ion parecido al hidrógeno. Todas las líneas resultan de las transiciones electrónicas de los estados excitados al estado $n = 2$. *a*) ¿Cuáles transiciones electrónicas corresponden a las líneas B y C? *b*) Si la longitud de onda de la línea C es de 27.1 nm, calcule las longitudes de onda de las líneas A y B. *c*) Calcule la energía necesaria para eliminar el electrón del ion en el estado $n = 4$. *d*) ¿Cuál es el significado físico del continuum?



5.133 Cuando dos átomos chocan, una parte de su energía cinética se puede convertir en energía electrónica en uno o ambos átomos. Si la energía cinética promedio es casi igual a la energía para alguna transición electrónica permitida, un número apreciable de átomos puede absorber suficiente energía a través de una colisión no elástica para alcanzar un estado electrónico excitado. *a*) Calcule la energía cinética promedio por átomo en una muestra de un gas a 298 K. *b*) Calcule la diferencia de energía entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ en el hidrógeno. *c*) ¿A qué temperatura es posible excitar un átomo de hidrógeno del nivel $n = 1$ al nivel $n = 2$ mediante una colisión? [La energía cinética promedio de 1 mol de un gas ideal es de $(\frac{3}{2})RT$.]

5.134 Calcule las energías necesarias para desprender un electrón del estado $n = 1$ y del estado $n = 5$ del ion $Li^{2\leqq}$. ¿Cuál es la longitud de onda (en nm) del fotón emitido en una transición de $n = 5$ a $n = 1$? La constante de Rydberg para iones parecidos al hidrógeno es $(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})Z^2$, donde Z es el número atómico.

5.135 De acuerdo con la teoría especial de la relatividad de Einstein, la masa de una partícula en movimiento, $m_{\text{movimiento}}$, se relaciona con su masa en reposo, m_{reposo}, mediante la siguiente ecuación

$$m_{\text{movimiento}} = \frac{m_{\text{reposo}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{u}{c}\right)^2}}$$

donde u y c son las velocidades de la partícula y de la luz, respectivamente. *a*) En los aceleradores de partículas, los protones, los electrones y otras partículas cargadas, muchas veces se aceleran a velocidades cercanas a la de la luz. Calcule la longitud de onda (en nm) de un protón que se mueve a 50.0% de la rapidez de la luz. La masa de un protón es de 1.673×10^{-27} kg. *b*) Calcule la masa de una pelota de tenis de 6.0×10^{-2} kg que se mueve a 63 m/s. Explique sus resultados.

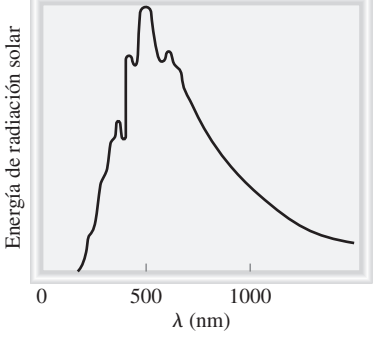
5.136 La ecuación matemática para estudiar el efecto fotoeléctrico es

$$h\nu = W + \tfrac{1}{2} m_e u^2$$

donde ν es la frecuencia de la luz que brilla sobre el metal, W es la función trabajo y m_e y u son la masa y la rapidez de un electrón expulsado. En un experimento una estudiante encontró que es necesaria una longitud de onda máxima de 351 nm para desprender los electrones de una superficie de zinc metálico. Calcule la rapidez (en m/s) de un electrón expulsado cuando esta estudiante empleó luz con una longitud de onda de 313 nm.

5.137 A principios del siglo XX, algunos científicos pensaron que un núcleo podía contener tanto electrones como protones. Utilice el principio de incertidumbre de Heisenberg para mostrar que un electrón no puede estar confinado en el interior de un núcleo. Repita el cálculo para un protón. Explique sus resultados. Suponga que el radio de un núcleo es de 1.0×10^{-15} m. Las masas de un electrón y de un protón son 9.109×10^{-31} kg y 1.673×10^{-27} kg, respectivamente. (*Sugerencia:* Considere el radio del núcleo como la incertidumbre en la posición.)

5.138 El término radiación de un cuerpo negro se utiliza para describir la dependencia de la energía de la radiación emitida por un objeto con la longitud de onda a cierta temperatura. Planck propuso la teoría cuántica para explicar esta dependencia. En la figura inferior se muestra un diagrama de la energía de la radiación emitida por el Sol contra la longitud de onda. Esta curva es característica de la temperatura en la superficie del Sol. A una temperatura mayor, la curva tiene una forma similar pero el máximo cambiará a una longitud de onda más pequeña. ¿Qué revela esta curva acerca de dos consecuencias de gran trascendencia biológica en la Tierra?



5.139 Todas las moléculas experimentan movimientos vibratorios. El tratamiento mecánico cuántico muestra que la

energía vibratoria, E_{vib}, de una molécula diatómica como HCl está dada por

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

donde n es un número cuántico dado por $n = 0, 1, 2, 3\ldots$ y ν es la frecuencia fundamental de la vibración. *a*) Dibuje los primeros tres niveles de energía vibracional para HCl. *b*) Calcule la energía requerida para excitar una molécula de HCl del estado basal al primer nivel de excitación. La frecuencia fundamental de la vibración para HCl es de $8.66 \times 10^{13}\ s^{-1}$. *c*) El hecho de que la energía vibracional más baja en el nivel basal no sea cero, sino igual a $\frac{1}{2}h\nu$ significa que las moléculas vibrarán a todas las temperaturas, al cero absoluto, incluso. Use el principio de incertidumbre de Heisenberg para justificar esta predicción. (*Sugerencia:* Considere una molécula no vibratoria y prediga la incertidumbre en el momento y por tanto, la incertidumbre en la posición.)

5.140 De acuerdo con la ley de Wien, la longitud de onda de máxima intensidad en la radiación de un cuerpo negro, $\lambda_{máx}$, está dada por

$$\lambda_{máx} = \frac{b}{T}$$

donde b es una constante (2.898×10^6 nm · K) y T es la temperatura en kelvins del cuerpo radiante. *a*) Estime la temperatura en la superficie del Sol. *b*) ¿Cómo pueden determinar los astrónomos la temperatura de las estrellas en general? (*Sugerencia:* Vea el problema 5.138.)

5.141 La función de onda para el orbital 2*s* en el átomo de hidrógeno es

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}}\left(1 - \frac{\rho}{2}\right)e^{-\rho/2}$$

donde a_0 es el valor del radio de la primera órbita de Bohr, igual a 0.529 nm, ρ es $Z(r/a_0)$ y r es la longitud a partir del núcleo en metros. Calcule la ubicación del nodo de la función de onda 2*s* a partir del núcleo.

Respuestas a los ejercicios de práctica

5.1 8.24 m. **5.2** 3.39×10^3 nm. **5.3** 9.65×10^{-19} J. **5.4** 2.63×10^3 nm. **5.5** 56.6 nm. **5.6** $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. **5.7** 16. **5.8** $(4, 2, -2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -2, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, -\frac{1}{2})$. **5.9** 32. **5.10** $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$. Existen otras cinco maneras de escribir los números cuánticos para el último electrón (en el orbital 2*p*). **5.11** $[Ne]3s^2 3p^3$.

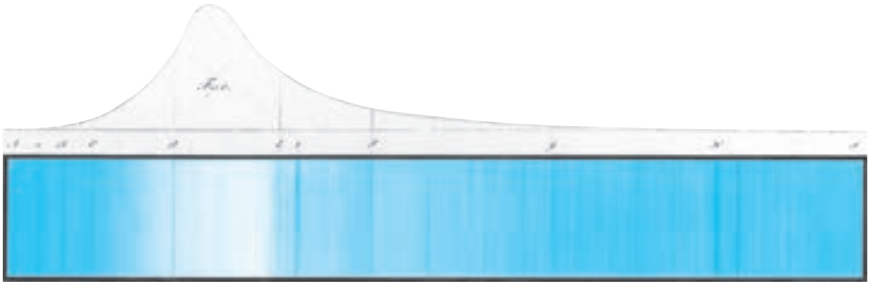
MISTERIO DE LA *química*

Descubrimiento del helio y el surgimiento y caída del coronio

Los científicos saben que nuestro Sol y otras estrellas contienen ciertos elementos, pero, ¿cómo obtienen esa información?

A principios del siglo XIX, el físico alemán Josef Fraunhofer estudió el espectro de emisión del Sol y advirtió ciertas líneas oscuras a longitudes de onda específicas. La aparición de esas líneas las podemos interpretar suponiendo que originalmente se emitió una banda continua de color y que, conforme la luz emitida se alejaba del Sol, una parte de la radiación, que concuerda con dichas longitudes de onda, se absorbía por los átomos en el espacio. En consecuencia, esas líneas oscuras son líneas de absorción. Para los átomos, la emisión y la absorción de la luz ocurren a las mismas longitudes de onda. Al hacer coincidir las líneas de absorción del espectro de emisión de una estrella con el espectro de emisión de elementos conocidos en el laboratorio, los científicos han podido deducir los tipos de elementos que se encuentran en la estrella.

Otra forma de estudiar el Sol espectroscópicamente es durante su eclipse. En 1868, el físico francés Pierre Janssen observó una línea amarilla brillante (vea la figura 5.8) en el espectro de emisión de la corona solar durante la totalidad del eclipse. (La corona es el anillo blanco aperlado de luz visible alrededor del Sol durante un eclipse total.) Esta línea no coincidía con las líneas de emisión de elementos conocidos, pero sí con una de las líneas oscuras del espectro esquematizado por Fraunhofer. El nombre de helio (proveniente de Helios, el dios del Sol en la mitología griega) fue dado al elemento responsable de la línea de emisión. Veintisiete años más tarde, el químico inglés William Ramsay



Dibujo original de Fraunhofer, en 1814, que muestra las líneas oscuras de absorción en el espectro de emisión del Sol. La parte superior del diagrama muestra la brillantez general del Sol.

descubrió helio en la Tierra en un mineral de uranio. En la Tierra, la única fuente de helio se puede conseguir mediante un proceso de descomposición radiactiva: las partículas α emitidas durante la descomposición nuclear se convierten finalmente en átomos de helio.

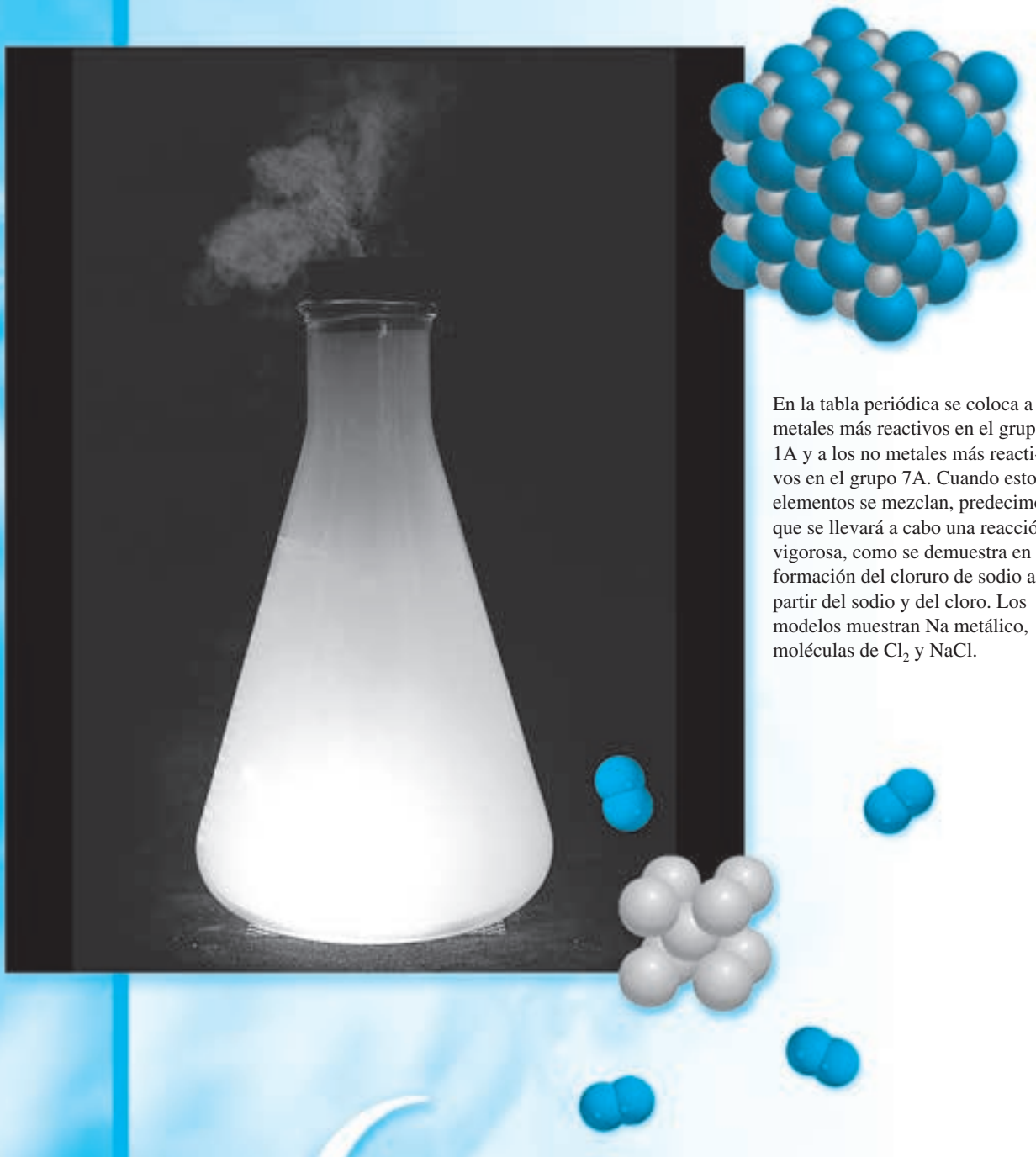
La búsqueda de nuevos elementos del Sol no terminó con el helio. En la época de las investigaciones de Janssen, los científicos también detectaron una brillante línea verde en el espectro de la corona. No sabían la identidad del elemento que daba origen a la línea, así que lo denominaron coronio, debido a que sólo se encontraba en la corona. Durante los años siguientes, se encontraron más líneas de emisión de la corona. El problema del coronio demostró que era mucho más difícil de resolver que el caso del helio ya que no se habían encontrado coincidencias con las líneas de emisión de elementos conocidos. No fue sino hasta finales de la década de 1930 que el físico sueco Bengt Edlén identificó que esas líneas provenían de átomos de hierro, calcio y níquel parcialmente ionizados. A temperaturas muy altas (más de un millón de grados Celsius) muchos átomos se ionizan al perder uno o más electrones. Por tanto, las líneas de emisión misteriosas provenían de los iones resultantes de los metales y no de un nuevo elemento. Así, después de unos 70 años, finalmente el problema del coronio se resolvió. Después de todo, ¡no existe ningún elemento llamado coronio!

Indicios químicos

1. Diseñe un sistema de dos niveles de energía (E_1 y E_2) para ilustrar los procesos de absorción y de emisión.
2. Explique por qué el espectro solar muestra sólo líneas de absorción (las líneas oscuras), mientras que el espectro de la corona muestra sólo líneas de emisión.
3. ¿Por qué es difícil detectar el helio en la Tierra?
4. ¿Cómo pueden determinar los científicos las abundancias de elementos en las estrellas?
5. Una vez que se conoce la identidad de un ion de un elemento que da origen a una línea de emisión coronal, explique en términos cualitativos cómo se puede calcular la temperatura de la corona.

Durante el eclipse total de Sol, que dura sólo unos pocos segundos, la corona se vuelve visible.

Relaciones periódicas entre los elementos



En la tabla periódica se coloca a los metales más reactivos en el grupo 1A y a los no metales más reactivos en el grupo 7A. Cuando estos elementos se mezclan, predecimos que se llevará a cabo una reacción vigorosa, como se demuestra en la formación del cloruro de sodio a partir del sodio y del cloro. Los modelos muestran Na metálico, moléculas de Cl_2 y NaCl.

6

6.1 Desarrollo de la tabla periódica

En el siglo XIX, cuando los químicos sólo tenían una vaga idea respecto de los átomos y las moléculas, y sin saber aún de la existencia de los electrones y protones, desarrollaron una tabla periódica utilizando su conocimiento de las masas atómicas. Ya se habían hecho mediciones exactas de la masa atómica de muchos elementos. Ordenar los elementos de acuerdo con sus masas atómicas en una tabla periódica parecía una idea lógica para los químicos de aquella época, quienes pensaban que el comportamiento químico debería estar relacionado, de alguna manera, con las masas atómicas.

En 1864, el químico inglés John Newlands[1] observó que cuando los elementos se ordenaban según sus masas atómicas, cada octavo elemento mostraba propiedades semejantes. Newlands se refirió a esta peculiar relación como la *ley de las octavas*. Sin embargo, tal "ley" resultó inadecuada para elementos de mayor masa que el calcio, por lo cual el trabajo de Newlands fue rechazado por la comunidad científica.

En 1869, el químico ruso Dmitri Mendeleev[2] y el químico alemán Lothar Meyer[3] propusieron de manera independiente una disposición en tablas mucho más amplia para los elementos, basada en la repetición periódica y regular de sus propiedades. El sistema de clasificación de Mendeleev superó sobremanera al de Newlands, en particular en dos aspectos. Primero, agrupó los elementos en forma más exacta, de acuerdo con sus propiedades, y segundo, porque hizo viable la predicción de las propiedades de varios elementos que aún no se descubrían. Por ejemplo, Mendeleev planteó la existencia de un elemento desconocido que llamó eka-aluminio y predijo algunas de sus propiedades (*eka* es una palabra en sánscrito que significa "primero"; así, el eka-aluminio sería el primer elemento bajo el aluminio en el mismo grupo). Cuando se descubrió el galio cuatro años más tarde, notó que sus propiedades coincidían significativamente con las propiedades que pronosticó para el eka-aluminio:

El galio se funde en la mano de una persona (la temperatura corporal es de aproximadamente 37°C).

	Eka-aluminio (Ea)	Galio (Ga)
Masa atómica	68 uma	69.9 uma
Punto de fusión	Bajo	29.78°C
Densidad	5.9 g/cm^3	5.94 g/cm^3
Fórmula del óxido	Ea_2O_3	Ga_2O_3

La tabla periódica de Mendeleev incluyó los 66 elementos que se conocían hasta entonces. En 1900 ya se habían incorporado en la lista alrededor de 30 elementos más, con lo que se completaron algunos de los espacios vacíos. En la figura 6.1 se muestra una tabla cronológica del descubrimiento de los elementos.

A pesar de que esta tabla periódica tuvo gran éxito, sus primeras versiones mostraron algunas incongruencias. Por ejemplo, la masa atómica del argón (39.95 uma) es mayor que la del potasio (39.10 uma). Si los elementos se hubieran ordenado sólo de acuerdo con su masa atómica creciente, el argón debería aparecer en la posición que ocupa el potasio en la tabla periódica actual. Pero ningún químico colocaría el argón, un gas inerte, en el mismo grupo que el litio y el sodio, dos metales muy reactivos. Dichas discrepancias sugirieron que otra propiedad diferente a la masa atómica debería ser la base de la periodicidad observada. Resultó que dicha propiedad se relaciona con el número atómico, concepto desconocido para Mendeleev y sus contemporáneos.

[1] John Alexander Reina Newlands (1838-1898). Químico inglés. El trabajo de Newlands constituyó un paso más en el camino correcto para la clasificación de los elementos. Por desgracia, debido a sus limitaciones, fue blanco de muchas críticas, e incluso ridiculizado. En una reunión se le preguntó si alguna vez había tratado de examinar los elementos en orden alfabético. Sin embargo, en 1887, Newlands fue honrado por la Real Sociedad de Londres por sus contribuciones.

[2] Dmitri Ivanovich Mendeleev (1836-1907). Químico ruso. Su trabajo acerca de la clasificación periódica de los elementos es considerado por muchos como el logro más importante en la química del siglo XIX.

[3] Julius Lothar Meyer (1830-1895). Químico alemán. Además de su contribución a la tabla periódica, Meyer también descubrió la afinidad química de la hemoglobina por el oxígeno.

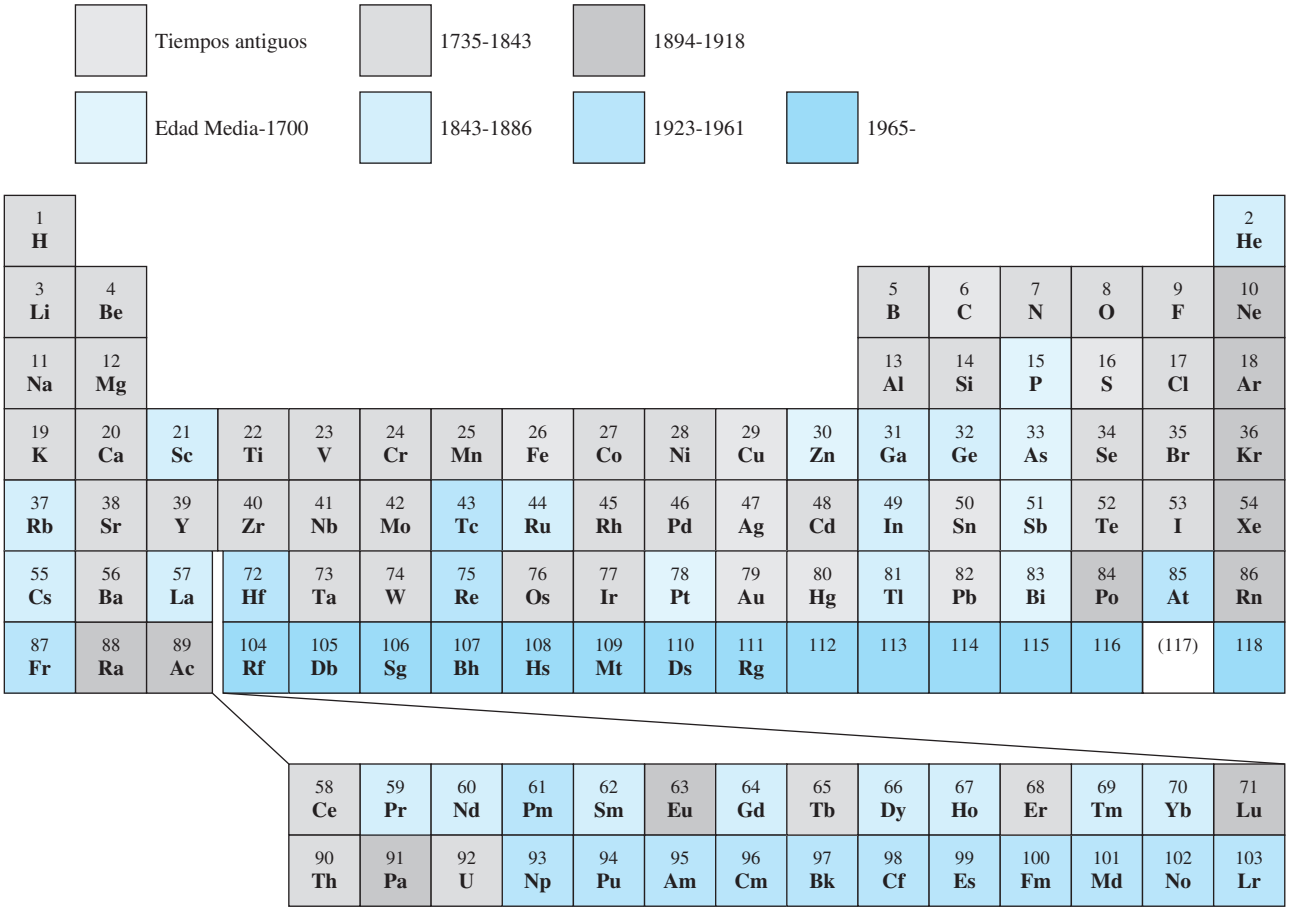


Figura 6.1 Tabla cronológica del descubrimiento de los elementos. Hasta la fecha se han identificado 117 elementos.

Al utilizar los datos experimentales de dispersión de partículas α (vea la sección 2.2), Rutherford calculó el número de cargas positivas que había en el núcleo de algunos elementos, pero la importancia de esos números se comprendió unos años más tarde. En 1913, el joven físico inglés, Henry Moseley,[4] descubrió una correlación entre lo que él llamó *número atómico* y la frecuencia de los rayos X que se generaban al bombardear un elemento con electrones de alta energía. Moseley observó que la frecuencia de los rayos X emitidos por los elementos se podía correlacionar con la ecuación

$$\sqrt{v} = a(Z - b) \tag{6.1}$$

donde v es la frecuencia de los rayos X emitidos y a y b son constantes para todos los elementos. Así, a partir de la raíz cuadrada de la frecuencia medida de los rayos X emitidos, es posible determinar el número atómico de un elemento.

Con muy pocas excepciones, Moseley encontró que el número atómico aumenta en el mismo orden que la masa atómica. Por ejemplo, el calcio es el vigésimo elemento en orden de masa atómica creciente y tiene un número atómico de 20. Ahora cobraban sentido las discrepancias que habían desconcertado a los antiguos científicos. El número atómico del argón es 18, y el del potasio, 19, por lo que este último debe colocarse después del argón en la tabla periódica.

[4] Henry Gwyn-Jeffreys Moseley (1887-1915). Físico inglés. Moseley descubrió la relación entre el espectro de rayos X y el número atómico. Lugarteniente de los Ingenieros Reales, murió en combate a la edad de 28 años durante la campaña británica en Gallipoli, Turquía.

Por lo general, una tabla periódica moderna indica el número atómico junto al símbolo del elemento. Como ya se sabe, el número atómico también señala el número de electrones en los átomos de un elemento. La configuración electrónica de los elementos ayuda a explicar la repetición de las propiedades físicas y químicas. La importancia y la utilidad de la tabla periódica radican en el hecho de que mediante el conocimiento de las propiedades y las tendencias generales dentro de un grupo o periodo, se predicen, con bastante exactitud, las propiedades de cualquier elemento, aun cuando sea un elemento poco conocido.

6.2 Clasificación periódica de los elementos

En la figura 6.2 se muestra la tabla periódica junto con la configuración electrónica en estado fundamental de los electrones externos de los elementos. (Las configuraciones electrónicas de los elementos también se encuentran en la tabla 5.3.) Empezando con el hidrógeno, observamos que los subniveles se llenan en el orden que se aprecia en la figura 5.24. De acuerdo con el tipo de subnivel que se ha llenado, los elementos se dividen en categorías: los elementos representativos, los gases nobles, los elementos de transición (o metales de transición), los lantánidos y los actínidos. Los ***elementos representativos*** (llamados también *elementos del grupo principal*) son los *elementos de los grupos 1A a 7A, todos los cuales tienen incompletos los subniveles s o p del máximo número cuántico principal*. Con excepción del helio, los *gases nobles* (los elementos del grupo 8A) tienen el subnivel *p* completamente lleno. (Las configuraciones electrónicas son $1s^2$ para el helio y ns^2np^6 para el resto de los gases nobles, donde *n* es el número cuántico principal del nivel más alto.)

Los metales de transición son los elementos de los grupos 1B y 3B hasta 8B, los cuales tienen incompleto el subnivel *d*, o forman fácilmente cationes con el subnivel *d* incompleto.

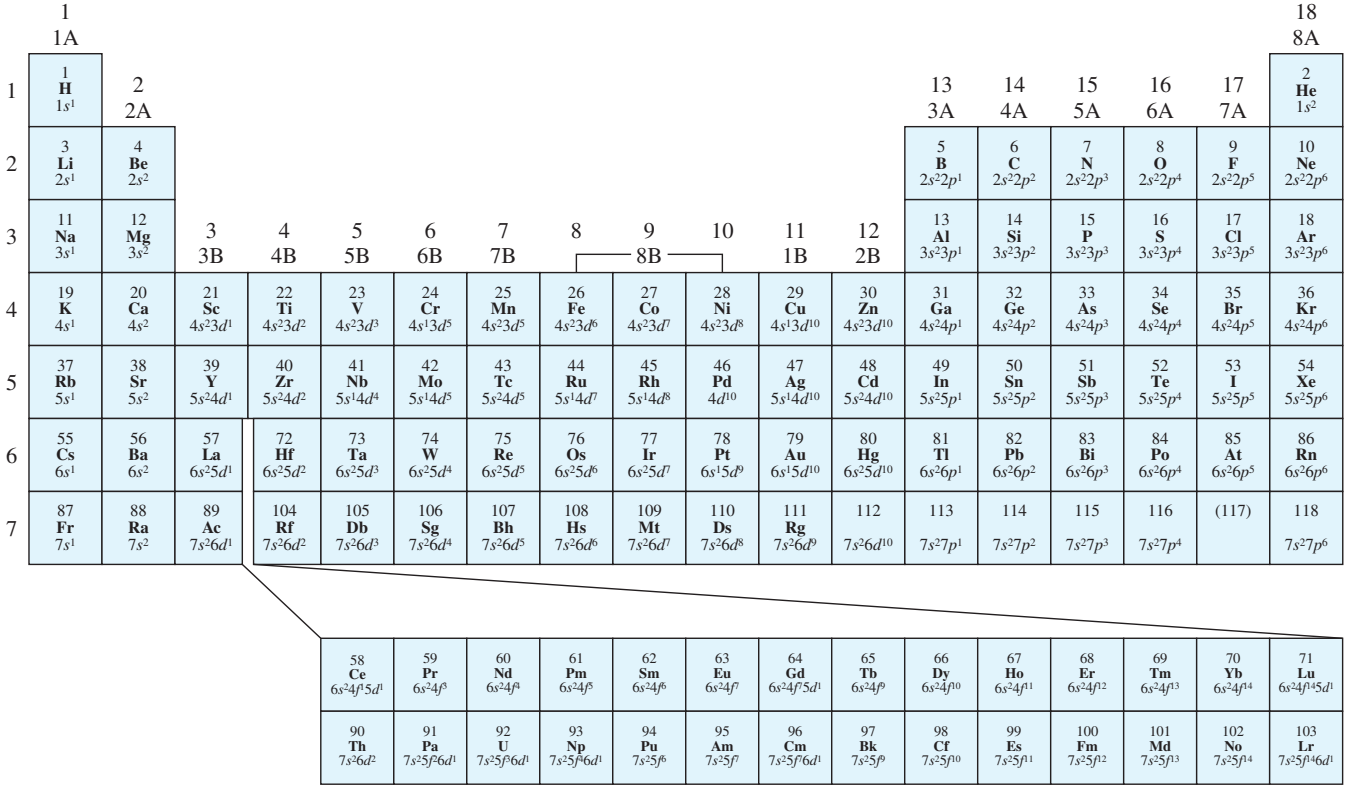


Figura 6.2 Configuraciones electrónicas de los elementos en estado fundamental. Para simplificar, sólo se muestran las configuraciones de los electrones externos.

(Algunas veces se hace referencia a estos metales como los elementos de transición del bloque *d*.) La numeración no secuencial de los metales de transición en la tabla periódica (es decir, 3B−8B, seguida por 1B−2B) obedece a la correspondencia que existe entre la configuración electrónica externa de estos elementos con la de los elementos representativos. Por ejemplo, tanto el escandio como el galio tienen tres electrones externos. Sin embargo, como se encuentran en diferentes tipos de orbitales atómicos, se colocan en distintos grupos (3A y 3B). Los metales hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) no cumplen con esta clasificación y los tres se colocan en el grupo 8B. Los elementos del grupo 2B, Zn, Cd y Hg, no son elementos representativos ni metales de transición. Este grupo de metales no tiene un nombre especial. Cabe hacer notar que la designación de grupos A y B no es universal. En Europa se utiliza B para los elementos representativos y A para los metales de transición, que es justamente lo opuesto al convenio de Estados Unidos. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) recomienda numerar las columnas de manera secuencial con números arábigos, desde 1 hasta 18 (vea la figura 6.2). Esta propuesta ha generado grandes controversias en la comunidad química internacional y se están analizando tanto las ventajas como los inconvenientes que presenta. En este texto utilizaremos el convenio de Estados Unidos.

Los lantánidos y los actínidos algunas veces se denominan elementos de transición del bloque *f* porque su subnivel *f* está incompleto. En la figura 6.3 se muestran los grupos de los elementos aquí estudiados.

La reactividad química de los elementos está determinada en gran parte por sus ***electrones de valencia***, que son los *electrones que ocupan el nivel de energía externo*. Para los elementos representativos, los electrones de valencia son los que ocupan el más alto nivel de energía *n*. *Todos los electrones que no son de valencia en un átomo* reciben el nombre de ***electrones internos***. Al observar una vez más las configuraciones electrónicas de los elementos

Para los elementos representativos, los electrones de valencia son simplemente aquellos electrones en el nivel *n* de la energía principal más alta.

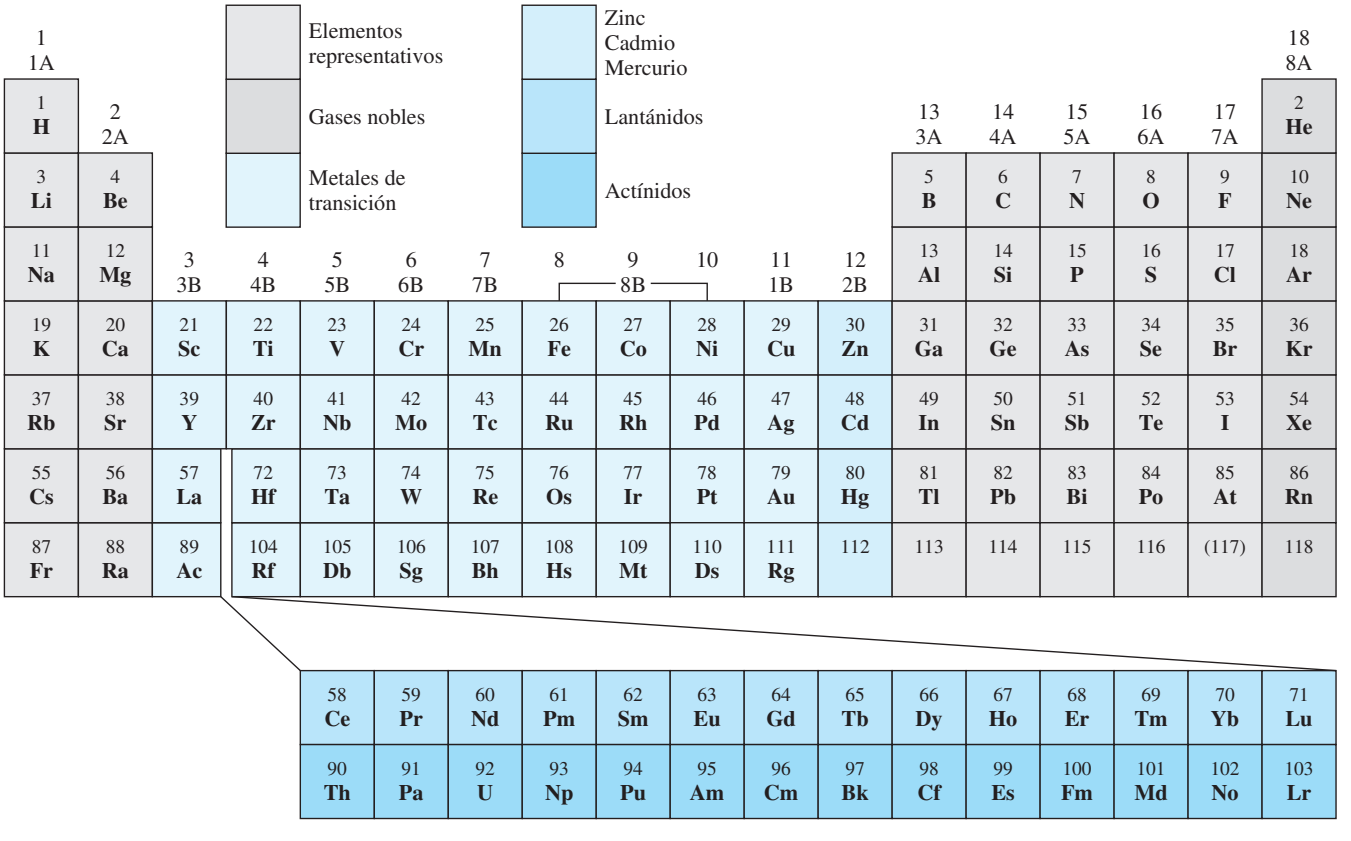


Figura 6.3 Clasificación de los elementos. Observe que los elementos del grupo 2B muchas veces se clasifican como metales de transición a pesar de no presentar las características de dichos metales.

TABLA 6.1
Configuraciones electrónicas de los grupos 1A y 2A

Grupo 1A		Grupo 2A	
Li	$[He]2s^1$	Be	$[He]2s^2$
Na	$[Ne]3s^1$	Mg	$[Ne]3s^2$
K	$[Ar]4s^1$	Ca	$[Ar]4s^2$
Rb	$[Kr]5s^1$	Sr	$[Kr]5s^2$
Cs	$[Xe]6s^1$	Ba	$[Xe]6s^2$
Fr	$[Rn]7s^1$	Ra	$[Rn]7s^2$

representativos, surge un patrón claro: todos los elementos en un grupo determinado tienen el mismo número y tipo de electrones de valencia. La similitud de configuraciones electrónicas de valencia es lo que hace que los elementos en un mismo grupo tengan un comportamiento químico parecido. Por tanto, todos los metales alcalinos (los elementos del grupo 1A), por ejemplo, tienen la configuración electrónica de valencia ns^1 (tabla 6.1) y tienden a perder un electrón para formar los cationes monopositivos. De manera similar, todos los metales alcalinotérreos (los elementos del grupo 2A) tienen una configuración electrónica de valencia ns^2, y todos tienden a perder dos electrones para formar los cationes dipositivos. Sin embargo, debemos tener cuidado al predecir las propiedades de los elementos con base únicamente en su "pertenencia a un grupo". Por ejemplo, todos los elementos del grupo 4A tienen las mismas configuraciones electrónicas de valencia ns^2np^2, pero hay una variación notable en las propiedades químicas entre los elementos: el carbono es un no metal, el silicio y el germanio son metaloides y el estaño y el plomo son metales.

Como grupo, los gases nobles se comportan de manera muy similar. El helio y el neón son químicamente inertes, y hay algunos ejemplos de compuestos formados por los otros gases nobles. Esta carencia de reactividad química se debe a sus subniveles *ns* y *np* completamente llenos, una condición que suele correlacionarse con una gran estabilidad. Aunque la configuración electrónica de valencia de los metales de transición no siempre es la misma dentro de un grupo y no hay un patrón regular en el cambio de la configuración electrónica de un metal al siguiente en el mismo periodo, todos los metales de transición comparten muchas características que los distinguen de los demás elementos. La razón es que todos estos metales tienen un subnivel *d* incompleto. De igual manera, los elementos lantánidos (y los actínidos) se parecen entre sí, pues tienen subniveles *f* sin completar.

EJEMPLO 6.1

Un átomo de cierto elemento tiene 15 electrones. Sin consultar la tabla periódica, responda las siguientes preguntas: *a*) ¿Cuál es la configuración electrónica del elemento en estado fundamental? *b*) ¿Cómo debe clasificarse el elemento? *c*) ¿Los átomos de este elemento son diamagnéticos o paramagnéticos?

Estrategia *a*) Procedemos con base en el principio de construcción progresiva que se analizó en la sección 5.9, y escribimos la configuración electrónica con el número cuántico principal $n = 1$ y se continúa así hasta que todos los electrones se han acomodado. *b*) ¿Cuál es la configuración electrónica característica de los elementos representativos?; ¿de los elementos de transición?; ¿de los gases nobles? *c*) Examine el esquema de apareamiento de los electrones en el nivel externo. ¿Qué determina que un elemento sea diamagnético o paramagnético?

Solución *a*) Sabemos que para $n = 1$ tenemos un orbital 1*s* (2 electrones); para $n = 2$ tenemos un orbital 2*s* (2 electrones) y tres orbitales 2*p* (6 electrones); para $n = 3$ se cuenta con un orbital 3*s* (2 electrones). El número de electrones restantes es de $15 - 12 = 3$ y estos tres electrones se colocan en los orbitales 3*p*. La configuración electrónica es $1s^22s^22p^63s^23p^3$.

b) Debido a que el subnivel 3*p* no está completamente lleno, es un elemento representativo. Con base en la información proporcionada, es difícil precisar si se trata de un metal, un no metal o un metaloide.

c) De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones de los orbitales 3*p* tienen espines paralelos (3 electrones desapareados). Como consecuencia, los átomos de este elemento son paramagnéticos.

Verificación Note que para *b*) un metal de transición posee un subnivel *d* que no está lleno por completo y que un gas noble tiene un nivel externo totalmente lleno. Para *c*), recuerde que si los átomos de un elemento contienen un número non de electrones, el elemento debe ser paramagnético.

Ejercicio de práctica Un átomo neutro de cierto elemento tiene 20 electrones. *a*) Escriba la configuración electrónica del elemento en estado fundamental, *b*) clasifique el elemento y *c*) determine si el elemento es diamagnético o paramagnético.

Problema similar: 6.20.

Representación de los elementos libres en las ecuaciones químicas

Una vez que se han clasificado los elementos de acuerdo con su configuración electrónica en estado fundamental, podemos estudiar la forma en que los químicos representan los metales, metaloides y no metales que aparecen como elementos libres en las ecuaciones químicas. Debido a que los metales no existen en unidades moleculares discretas, siempre se utilizan sus fórmulas empíricas en las ecuaciones químicas. Las fórmulas empíricas son los símbolos que representan a los elementos. Por ejemplo, la fórmula empírica del hierro es Fe, la misma que el símbolo del elemento.

Para los no metales no hay una regla única. Por ejemplo, el carbono existe como una red tridimensional de átomos, por lo que utilizamos su fórmula empírica (C) para representar el carbono elemental en las ecuaciones químicas. El hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno y los halógenos existen como moléculas diatómicas, por lo que utilizamos su fórmula molecular (H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2) en las ecuaciones. La forma estable del fósforo es la molecular (P_4), por lo que utilizamos P_4. Con frecuencia, los químicos utilizan la fórmula empírica del azufre (S) en las ecuaciones químicas, en vez de S_8, que es la forma estable. Así, en vez de escribir la ecuación para la combustión del azufre como

$$S_8(s) + 8O_2(g) \longrightarrow 8SO_2(g)$$

por lo general escribimos

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Observe que estas dos ecuaciones para la combustión del azufre tienen una estequiometría idéntica. Su similitud no debe causar sorpresa, debido a que ambas ecuaciones describen el mismo sistema químico. En ambos casos, un número de átomos de azufre reacciona con el doble de átomos de oxígeno.

Todos los gases nobles son especies monoatómicas, por lo que utilizamos sus símbolos: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn. Los metaloides, lo mismo que los metales, tienen redes complejas tridimensionales y se representan, también, con sus fórmulas empíricas, es decir, con sus símbolos: B, Si, Ge, y así sucesivamente.

Configuración electrónica de cationes y aniones

Dado que muchos compuestos iónicos están formados por aniones y cationes monoatómicos, resulta útil saber cómo se escriben las configuraciones electrónicas de estas especies iónicas. Al igual que para las especies neutras, utilizamos el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund para escribir la configuración electrónica de cationes y aniones en estado fundamental. Para su análisis, agruparemos los iones en dos categorías.

Iones derivados de los elementos representativos

Los iones formados a partir de los átomos de casi todos los elementos representativos tienen la configuración electrónica externa de un gas noble, ns^2np^6. En la formación de un catión a partir de un átomo neutro de un elemento representativo, se pierden uno o más electrones del nivel n más alto ocupado. A continuación se encuentran las configuraciones electrónicas de algunos átomos y de sus cationes correspondientes:

Na:	$[Ne]3s^1$	Na^+:	[Ne]
Ca:	$[Ar]4s^2$	Ca^{2+}:	[Ar]
Al:	$[Ne]3s^23p^1$	Al^{3+}:	[Ne]

Observe que cada ion tiene la configuración estable de un gas noble.

En la formación de un anión se agregan uno o más electrones al nivel n más alto, que está parcialmente lleno. Considere los ejemplos siguientes:

H:	$1s^1$	H^-:	$1s^2$ o [He]
F:	$1s^22s^22p^5$	F^-:	$1s^22s^22p^6$ o [Ne]
O:	$1s^22s^22p^4$	O^{2-}:	$1s^22s^22p^6$ o [Ne]
N:	$1s^22s^22p^3$	N^{3-}:	$1s^22s^22p^6$ o [Ne]

Todos estos aniones también tienen la configuración estable de un gas noble. Observe que F^-, Na^+ y Ne (lo mismo que Al^{3+}, O^{2-} y N^{3-}) cuentan con la misma configuración electrónica. Se dice que son ***isoelectrónicos*** porque *tienen igual número de electrones y, por tanto, la misma configuración electrónica en estado fundamental*. Así, H^- y He también son isoelectrónicos.

Cationes derivados de los metales de transición

Tenga presente que el orden de llenado de electrones no determina o predice el orden de desprendimiento de los electrones en los metales de transición. Para estos metales, los electrones *ns* son los que se pierden antes de los electrones (n – 1)*d*.

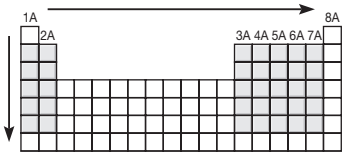
En la sección 5.9 estudiamos que en los metales de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu), el orbital 4*s* siempre se llena antes que los orbitales 3*d*. Considere el manganeso, cuya configuración electrónica es $[Ar]4s^23d^5$. Cuando se forma el ion Mn^{2+}, esperaríamos que los dos electrones a ser removidos salieran de los orbitales 3*d* para formar $[Ar]4s^23d^3$. De hecho, ¡la configuración electrónica del Mn^{2+} es $[Ar]3d^5$! La razón es que las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo en un átomo neutro pueden ser muy diferentes de las que se presentan en su ion. Así, mientras que el orbital 4*s* siempre se llena antes que los orbitales 3*d* en el Mn, los electrones se pierden primero del orbital 4*s* para formar Mn^{2+} debido a que los orbitales 3*d* son más estables que el orbital 4*s* en los iones de los metales de transición. Por tanto, cuando se forma un catión de un átomo de un metal de transición, los electrones que siempre se pierden primero son los del orbital *ns* y después los de los orbitales $(n - 1)d$.

Recuerde siempre que en la mayoría de los metales de transición se forma más de un catión y que frecuentemente dichos cationes no son isoelectrónicos con los gases nobles que los preceden.

6.3 Variaciones periódicas de las propiedades físicas

Como hemos visto, la configuración electrónica de los elementos señala una variación periódica al aumentar el número atómico. Como consecuencia, los elementos también presentan variaciones periódicas en sus propiedades físicas y en su comportamiento químico. En esta sección y en las dos siguientes examinaremos algunas propiedades físicas que influyen en el comportamiento químico de los elementos que están en el mismo grupo o periodo. Primero, analizaremos el concepto de carga nuclear efectiva, que está directamente relacionado con muchas propiedades atómicas.

Carga nuclear efectiva



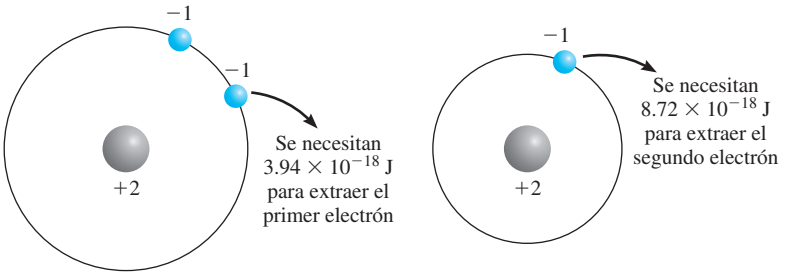
Para los elementos representativos, la carga nuclear efectiva aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y de arriba hacia abajo en un grupo.

En el capítulo 5 analizamos el efecto pantalla que los electrones cercanos al núcleo ejercen sobre los electrones externos en los átomos polielectrónicos. La presencia de otros electrones en un átomo reduce la atracción electrostática entre un determinado electrón y los protones cargados positivamente en el núcleo. La ***carga nuclear efectiva*** (Z_{efect}) es *la carga nuclear detectada por un electrón cuando se toman en cuenta tanto la carga nuclear real (Z) como los efectos repulsivos (pantalla) de los demás electrones.* En general, Z_{efect} está dada por

$$Z_{efect} = Z - \sigma \tag{6.2}$$

donde σ (sigma) es la *constante de apantallamiento*. La constante de apantallamiento es mayor que cero pero menor que Z.

Una forma de ilustrar cómo los electrones sirven de pantalla a los electrones del orbital próximo siguiente es considerar las cantidades de energía requeridas para extraer dos electrones del átomo de helio. Los experimentos muestran que se necesitan 3.94×10^{-18} J para extraer el primer electrón y 8.72×10^{-18} J para extraer el segundo. No hay apantallamiento una vez que se extrae el electrón, así que el segundo electrón cae bajo todo el efecto de la carga nuclear +2.



Debido a que los electrones internos en promedio están más cerca del núcleo que los electrones de valencia, los electrones internos apantallan a los electrones de valencia mucho más de lo que los electrones de valencia se apantallan entre sí. Considere los elementos del segundo periodo de Li a Ne. De izquierda a derecha, vemos que el número de electrones internos ($1s^2$) permanece constante mientras la carga nuclear aumenta. Sin embargo, debido a que el electrón añadido es un electrón de valencia y éstos no se apantallan bien entre sí, el efecto neto de moverse a lo largo del periodo es ir encontrando una mayor carga nuclear efectiva ejercida sobre los electrones de valencia, como se muestra a continuación.

En la figura 5.27 se muestran diagramas de probabilidad radial de los orbitales 1*s* y 2*s*.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Z_{efect}	1.28	1.91	2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76

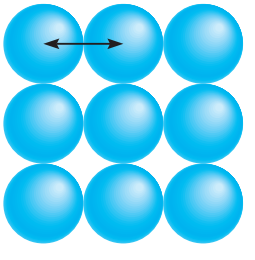
La carga nuclear efectiva también aumenta conforme descendemos por un grupo periódico en particular. Sin embargo, como los electrones de valencia se agregan a orbitales cada vez más grandes a medida que n aumenta, la atracción electrostática entre el núcleo y los electrones de valencia en realidad disminuye.

Radio atómico

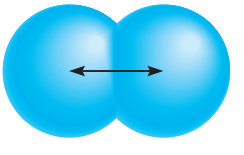
Numerosas propiedades físicas, incluidas la densidad y los puntos de fusión y ebullición, se relacionan con el tamaño de los átomos, aunque es algo difícil definir su dimensión. Como vimos en el capítulo 5, la densidad electrónica de un átomo se extiende mucho más allá del núcleo, pero por lo general pensamos en el tamaño atómico como el volumen que contiene cerca de 90% de la densidad electrónica total alrededor del núcleo. Cuando debemos ser más específicos, definimos el tamaño de un átomo en términos de su ***radio atómico***, que es *la mitad de la longitud entre los núcleos de dos átomos metálicos adyacentes o de una molécula diatómica*.

Para los átomos que están unidos entre sí formando una red tridimensional, el radio atómico es simplemente la mitad de la longitud entre los núcleos de dos átomos vecinos [figura 6.4*a*)]. Para elementos que existen como moléculas diatómicas sencillas, el radio atómico es la mitad de la longitud entre los núcleos de los dos átomos de una molécula en particular [figura 6.4*b*)].

La figura 6.5 muestra el radio atómico de muchos elementos de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica, y la figura 6.6 presenta los radios atómicos de estos elementos en relación con sus números atómicos. Las tendencias periódicas son fácilmente identificables. Considere los elementos del segundo periodo. Como la carga nuclear efectiva aumenta de izquierda a derecha, el electrón de valencia adicionado en cada paso es atraído con mayor fuerza por el núcleo que el anterior. Por tanto, esperamos y encontramos que en efecto el radio atómico disminuye de Li a Ne. Dentro de un grupo encontramos que el radio atómico aumenta con el número atómico. Para los metales alcalinos del grupo 1A, el electrón de valencia reside en el orbital *ns*. Debido a que el tamaño del orbital aumenta con el número cuántico principal creciente n, el tamaño del radio atómico aumenta aunque la carga nuclear efectiva también aumente de Li a Cs.



a)



b)

Figura 6.4 *a*) En los metales como el berilio, el radio atómico se define como la mitad de la longitud entre los centros de dos átomos adyacentes. *b*) Para los elementos que existen como moléculas diatómicas, como el yodo, el radio del átomo se define como la mitad de la longitud entre los centros de los átomos en la molécula.

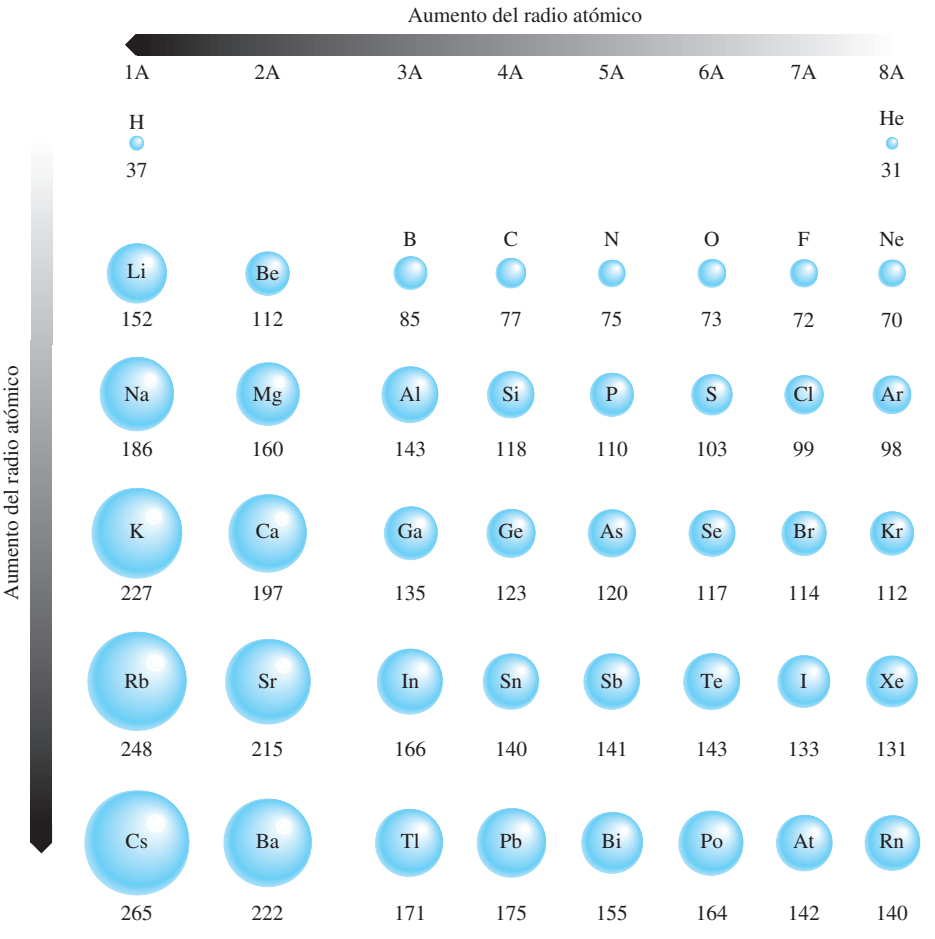
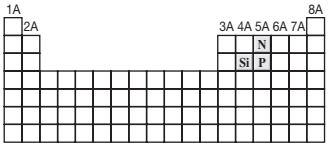


Figura 6.5 Radios atómicos (en picómetros) de los elementos representativos de acuerdo con su posición en la tabla periódica. Observe que no hay un acuerdo general sobre el tamaño de los radios atómicos. Aquí se ilustran sólo las tendencias de los radios atómicos, no sus valores precisos.



EJEMPLO 6.2

Consulte una tabla periódica y organice los siguientes átomos en orden creciente según su radio: P, Si, N.

Estrategia ¿Cuáles son las tendencias en los radios atómicos de un grupo periódico y en un periodo en particular? ¿Cuáles de los elementos mencionados se encuentran en el mismo grupo?, ¿y en el mismo periodo?

Solución En la figura 6.1 podemos ver que N y P están en el mismo grupo (5A). Por tanto, el radio de N es más pequeño que el del P (el radio atómico se incrementa a medida que se desciende en el grupo). Tanto el Si como el P se encuentran en el tercer periodo, y el Si está a la izquierda del P. Por tanto, el radio del P es más pequeño que el del Si (el radio atómico disminuye a lo largo de un periodo de izquierda a derecha). Así, el orden creciente según su radio es $N \leqslant P \leqslant Si$.

Ejercicio de práctica Acomode los siguientes átomos en orden decreciente según su radio: C, Li, Be.

Problemas similares: 6.37, 6.38.

Revisión de conceptos

Compare el tamaño de cada uno de los pares de átomos de la siguiente lista: *a*) Be, Ba; *b*) Al, S; *c*) ^{12}C, ^{13}C.

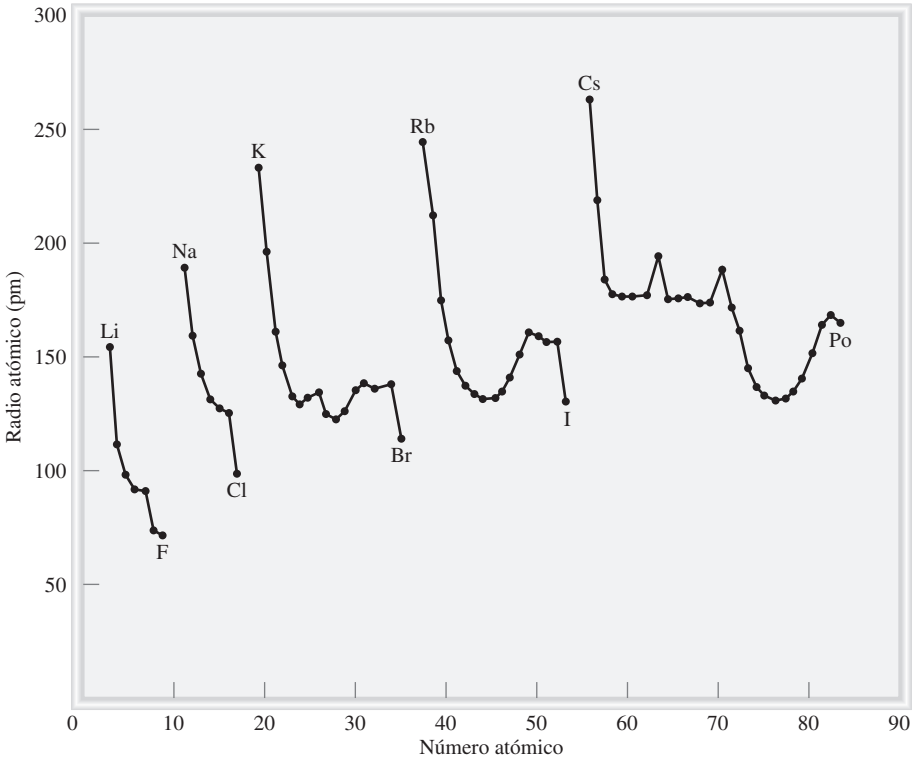


Figura 6.6 Gráfica del radio atómico (en picómetros) de elementos contra sus números atómicos.

Radio iónico

El ***radio iónico*** es el *radio de un catión o un anión*. Es posible medirlo por difracción de rayos X (vea el capítulo 9). El radio iónico afecta las propiedades físicas y químicas de un compuesto iónico. Por ejemplo, la estructura tridimensional de un compuesto iónico depende del tamaño relativo de sus cationes y aniones.

Cuando un átomo neutro se convierte en un ion, esperamos un cambio en el tamaño. Si el átomo forma un anión, su tamaño (o radio) aumenta, debido a que la carga nuclear permanece constante pero la repulsión que resulta por la adición de un electrón o electrones aumenta el dominio de la nube electrónica. Por otra parte, al desprender uno o más electrones de un átomo se reduce la repulsión electrón-electrón pero la carga nuclear permanece constante, así que la nube electrónica se contrae y el catión es más pequeño que el átomo. En la figura 6.7 se indican los cambios de tamaño que resultan cuando los metales alcalinos se convierten en cationes, y los halógenos en aniones; la figura 6.8 muestra los cambios de tamaño que ocurren cuando un átomo de litio reacciona con uno de flúor para formar una unidad de LiF.

En la figura 6.9 se aprecian los radios de los iones derivados de los elementos más comunes, ordenados de acuerdo con la posición de los elementos en la tabla periódica. Observamos que existen tendencias paralelas entre los radios iónico y atómico. Por ejemplo, tanto el radio atómico como el iónico aumentan a medida que se avanza de arriba abajo en un grupo. Para los iones derivados de elementos de diferentes grupos, la comparación sólo tiene significado si los iones son isoelectrónicos. Al examinar iones isoelectrónicos, encontramos que los cationes son más pequeños que los aniones. Por ejemplo, Na^+ es menor que F^-. Ambos iones tienen el mismo número de electrones, pero el Na ($Z = 11$) tiene más protones que el F ($Z = 9$). La mayor carga nuclear efectiva del Na^+ da como resultado un radio menor.

Para los iones isoelectrónicos, el tamaño del ion está basado en el tamaño de la nube electrónica, no en el número de protones del núcleo.

Si analizamos los cationes isoelectrónicos, observamos que los radios de los *iones tripositivos* (iones que tienen tres cargas positivas) son más pequeños que los radios de los *iones dipositivos* (iones que tienen dos cargas positivas) los cuales, a su vez, son más pequeños que

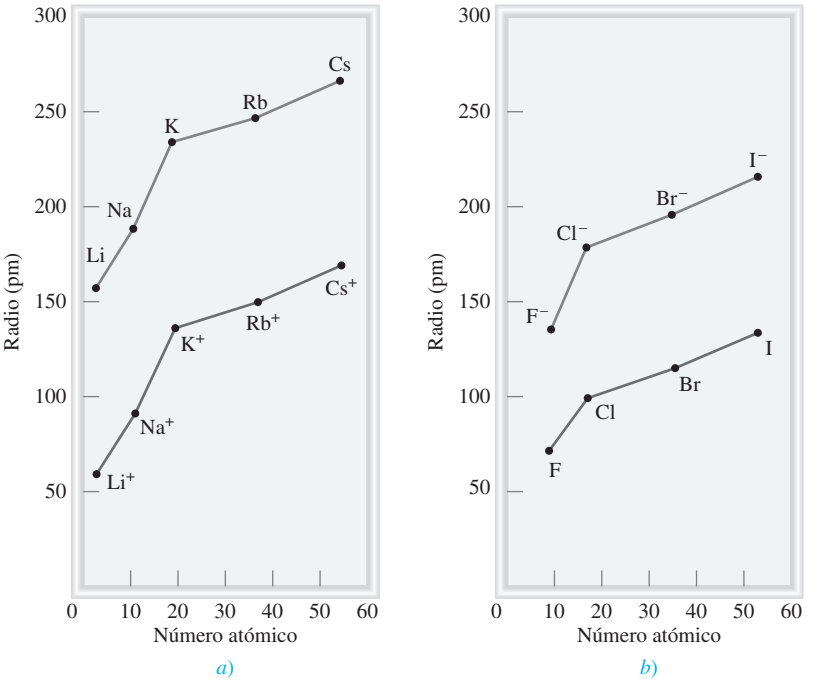


Figura 6.7 Comparación del radio atómico con el radio iónico. *a*) Metales alcalinos y cationes de los metales alcalinos. *b*) Halógenos y iones halogenuro.

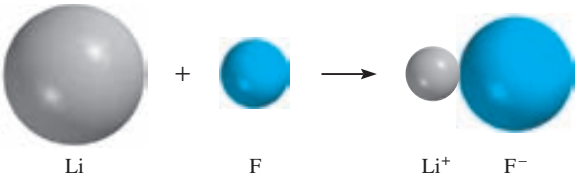


Figura 6.8 Cambios en el tamaño del Li y F cuando reaccionan para formar LiF.

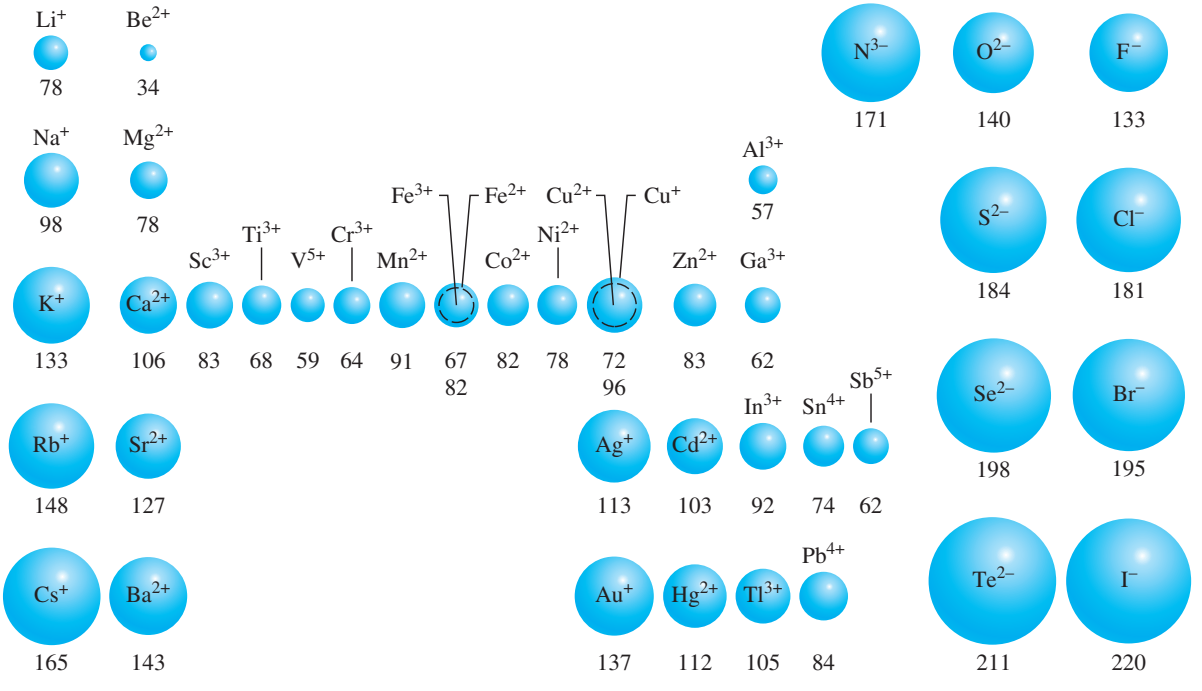


Figura 6.9 El radio iónico (en picómetros) de algunos elementos comunes, ordenados de acuerdo con su posición en la tabla periódica.

los *iones monopositivos* (iones que tienen una carga positiva). Esta tendencia se aprecia bastante bien con el tamaño de tres iones isoelectrónicos del tercer periodo: Al^{3+}, Mg^{2+} y Na^{+} (vea la figura 6.9). El ion Al^{3+} tiene el mismo número de electrones que el Mg^{2+}, pero tiene un protón más. Así, la nube electrónica del Al^{3+} es atraída hacia el núcleo con más fuerza que en el caso del Mg^{2+}. El menor radio del Mg^{2+}, comparado con el radio del Na^{+}, se explica de manera semejante. Al examinar los aniones isoelectrónicos encontramos que el radio aumenta a medida que avanzamos desde los iones mononegativos (con carga 1−) hacia los iones dinegativos (con carga 2−), y así sucesivamente. De esta manera, el ion óxido es mayor que el ion fluoruro porque el oxígeno tiene un protón menos que el flúor; la nube electrónica se extiende más en el O^{2-}.

EJEMPLO 6.3

Indique, para cada uno de los siguientes pares, cuál de las dos especies es mayor: *a*) N^{3-} o F^{-}; *b*) Mg^{2+} o Ca^{2+}; *c*) Fe^{2+} o Fe^{3+}.

Estrategia Para comparar los radios iónicos es de gran utilidad clasificar los iones en tres categorías: 1) iones isoelectrónicos; 2) iones que tienen la misma carga y se forman a partir de átomos del mismo grupo periódico, y 3) iones que tienen diferente carga pero se forman a partir del mismo átomo. En el caso 1), los iones que tienen mayor carga negativa siempre son más grandes; en el caso 2), los iones de los átomos que tienen mayor número atómico siempre son más grandes; en el caso 3), los iones con menor carga positiva siempre son más grandes.

Solución *a*) N^{3-} y F^{-} son aniones isoelectrónicos. Debido a que N^{3-} tiene sólo siete protones y F^{-} tiene nueve, el N^{3-} es mayor.

b) Tanto el Mg como el Ca pertenecen al grupo 2A (metales alcalinotérreos). El ion Ca^{2+} es mayor que el Mg^{2+} porque los electrones de valencia del Ca se encuentran en un nivel mayor ($n = 4$) que los del Mg ($n = 3$).

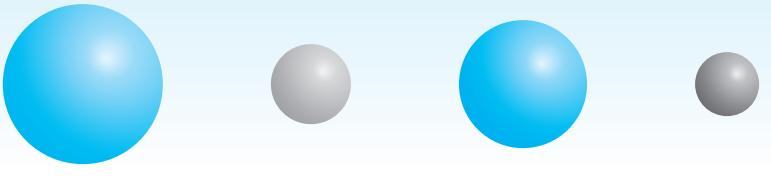
c) Ambos iones tienen la misma carga nuclear, pero el Fe^{2+} posee un electrón extra y por tanto la repulsión electrón-electrón es más grande. El radio del Fe^{2+} es mayor.

Ejercicio de práctica Seleccione el ion más pequeño en cada uno de los siguientes pares: *a*) K^{+}, Li^{+}; *b*) Au^{+}, Au^{3+}; *c*) P^{3-}, N^{3-}.

Problemas similares: 6.43, 6.45.

Revisión de conceptos

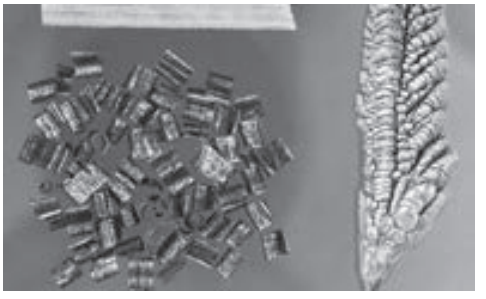
Identifique las esferas mostradas aquí con cada uno de los siguientes iones: S^{2-}, Mg^{2+}, F^{-}, Na^{+}.



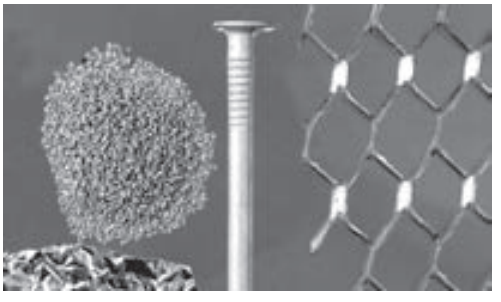
Variación de las propiedades físicas a lo largo de un periodo y en un grupo

Al desplazarse de izquierda a derecha a lo largo de un periodo hay una transición de metales a metaloides a no metales. Considere los elementos del tercer periodo, desde sodio hasta argón (figura 6.10). El sodio, primer elemento del tercer periodo, es un metal muy reactivo, en tanto que el cloro, el penúltimo elemento del mismo periodo, es un no metal muy reactivo. Entre

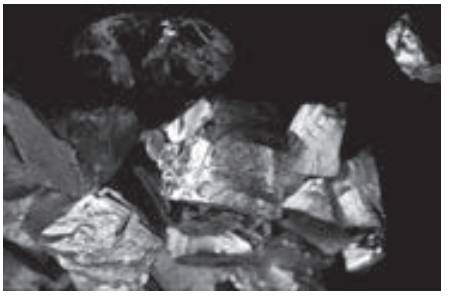
Sodio (Na)



Magnesio (Mg)



Aluminio (Al)



Silicio (Si)

Fósforo (P_4)

Azufre (S_8)

Cloro (Cl_2)

Argón (Ar)

Figura 6.10 Elementos del tercer periodo. La fotografía del argón, que es un gas incoloro e inodoro, muestra el resplandor característico que el gas emite en un tubo de descarga.

ellos, los elementos señalan una transición gradual desde las propiedades metálicas hasta las no metálicas. El sodio, el magnesio y el aluminio tienen redes atómicas tridimensionales extensas y se mantienen unidos mediante fuerzas características del estado metálico. El silicio es un metaloide, con una estructura tridimensional gigante en la cual los átomos de Si están unidos fuertemente. A partir del fósforo, los elementos existen como unidades moleculares sencillas y discretas (P_4, S_8, Cl_2 y Ar), que tienen bajos puntos de fusión y ebullición.

Dentro de un grupo periódico, las propiedades físicas varían de manera más predecible, en especial si los elementos se encuentran en el mismo estado físico. Por ejemplo, los puntos de fusión del argón y el xenón son $-189.2°C$ y $-111.9°C$, respectivamente. Podemos calcular el punto de fusión del elemento intermedio, el kriptón, mediante el promedio de estos dos valores como sigue:

$$\text{punto de fusión del Kr} = \frac{[(-189.2°C) + (-111.9°C)]}{2} = -150.6°C$$

Este valor es muy cercano al punto de fusión real, que es de $-156.6°C$.

QUÍMICA *en acción*

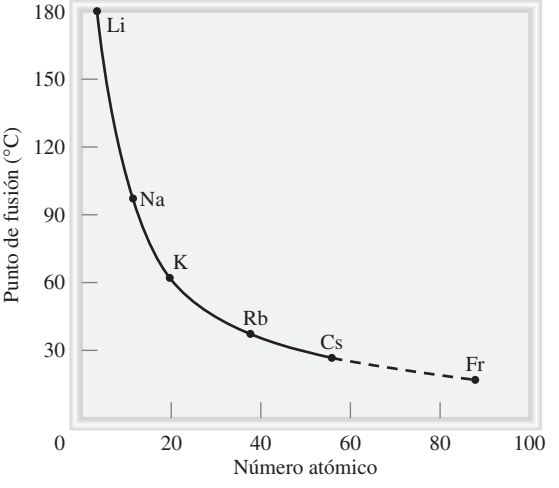
¿El tercer elemento líquido?

De los 117 elementos conocidos, 11 son gases en condiciones atmosféricas. Seis pertenecen a los elementos del grupo 8A (los gases nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) y los otros cinco son hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), flúor (F_2) y cloro (Cl_2). Curiosamente, sólo dos elementos son líquidos a 25°C: el mercurio (Hg) y el bromo (Br_2).

No se sabe cuáles son las propiedades de todos los elementos conocidos porque algunos de ellos nunca se han preparado en cantidades suficientemente grandes para investigación. En tales casos debemos confiar en las tendencias periódicas para predecir sus propiedades. ¿Qué oportunidad existe, entonces, de descubrir un tercer elemento líquido?

Considérese al francio (Fr), último miembro del grupo 1A, para ver si éste podría ser un líquido a 25°C. Todos los isótopos del francio son radiactivos. El isótopo más estable es el francio-223, el cual posee una vida media de 21 minutos. (*Vida media* es el tiempo que tarda en desintegrarse la mitad de los núcleos de cualquier sustancia radiactiva.) Esta vida media tan corta significa que sólo podrían existir en la Tierra pequeñas huellas de francio. A pesar de que es factible preparar francio en el laboratorio, no se ha preparado o aislado una cantidad que pueda pesarse; por esta razón es muy poco lo que se conoce acerca de las propiedades físicas y químicas del francio. Sin embargo, es posible utilizar las tendencias periódicas para predecir algunas de sus propiedades.

Tome como ejemplo el punto de fusión del francio. La gráfica indica cómo varían los puntos de fusión de los metales alcalinos con el número atómico. Del litio al sodio el punto de fusión disminuye 81.4°; del sodio al potasio, 34.6°; del potasio al rubidio, 24°; del rubidio al cesio 11°. Con base en esta tendencia, predecimos que la disminución del cesio al francio será de unos 5°. Si es así, el punto de fusión del francio sería de 23°C, lo que lo convertiría en un líquido en condiciones atmosféricas.



Gráfica de los puntos de fusión de los metales alcalinos contra sus números atómicos. Por extrapolación, el punto de fusión del francio debe ser de 23°C.

El ensayo de Química en acción ejemplifica una aplicación interesante de las propiedades periódicas de los grupos.

6.4 Energía de ionización

No sólo hay una relación entre la configuración electrónica y las propiedades físicas; también existe una relación estrecha entre la configuración electrónica (una propiedad microscópica) y el comportamiento químico (una propiedad macroscópica). Como hemos visto a lo largo de este libro, las propiedades químicas de cualquier átomo se determinan a partir de la configuración de los electrones de valencia de sus átomos. La estabilidad de estos electrones externos se refleja de manera directa en la energía de ionización de los átomos. La ***energía de ionización*** es la *energía mínima (en kJ/mol) necesaria para remover un electrón de un átomo en estado gaseoso, en su estado fundamental*. En otras palabras, la energía de ionización es la cantidad de energía en kilojoules necesaria para desprender un mol de electrones de 1 mol de átomos en estado gaseoso. En dicha definición se especifica el estado gaseoso de los átomos porque en un átomo en estado gaseoso no hay influencia de los átomos vecinos y no existen fuerzas intermoleculares (es decir, fuerzas entre las moléculas) que deban tomarse en cuenta al realizar la medición de la energía de ionización.

Observe que si bien los electrones de valencia son relativamente fáciles de extraer del átomo, en el caso de los electrones internos es mucho más difícil. Por tanto, hay un gran aumento en la energía de ionización entre el último electrón de valencia y el primer electrón interno.

La magnitud de la energía de ionización es una medida de qué tan "fuertemente" se encuentra unido el electrón al átomo. Cuanto mayor sea la energía de ionización, más difícil será desprender el electrón. Para los átomos polielectrónicos, la cantidad de energía requerida para desprender el primer electrón del átomo en su estado fundamental,

$$\text{energía} + X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^- \qquad (6.3)$$

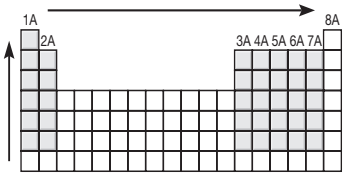
se denomina *primera energía de ionización* (I_1). En la ecuación (6.3), X representa un átomo de cualquier elemento y e^- es un electrón. La segunda energía de ionización (I_2) y la tercera energía de ionización (I_3) se muestran en las siguientes ecuaciones:

$$\text{energía} + X^+(g) \longrightarrow X^{2+}(g) + e^- \quad \text{segunda ionización}$$
$$\text{energía} + X^{2+}(g) \longrightarrow X^{3+}(g) + e^- \quad \text{tercera ionización}$$

El patrón continúa para desprender los electrones subsecuentes.

Cuando se desprende un electrón de un átomo neutro, disminuye la repulsión entre los electrones restantes. Debido a que la carga nuclear permanece constante, se necesita más energía para desprender otro electrón del ion cargado positivamente. Así, las energías de ionización siempre aumentan en el siguiente orden:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \ldots$$



El incremento en la primera energía de ionización se observa de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y de abajo hacia arriba en un grupo para los elementos representativos.

En la tabla 6.2 se enumeran las energías de ionización de los primeros 20 elementos. La ionización siempre es un proceso endotérmico. Por convenio, la energía absorbida por los átomos (o iones) durante el proceso de ionización tiene un valor positivo. Así, todas las energías de ionización son cantidades positivas. En la figura 6.11 se ilustra la variación de la primera

TABLA 6.2 Energías de ionización (kJ/mol) de los primeros 20 elementos

Z	Elemento	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta	Quinta	Sexta
1	H	1 312					
2	He	2 373	5 251				
3	Li	520	7 300	11 815			
4	Be	899	1 757	14 850	21 005		
5	B	801	2 430	3 660	25 000	32 820	
6	C	1 086	2 350	4 620	6 220	38 000	47 261
7	N	1 400	2 860	4 580	7 500	9 400	53 000
8	O	1 314	3 390	5 300	7 470	11 000	13 000
9	F	1 680	3 370	6 050	8 400	11 000	15 200
10	Ne	2 080	3 950	6 120	9 370	12 200	15 000
11	Na	495.9	4 560	6 900	9 540	13 400	16 600
12	Mg	738.1	1 450	7 730	10 500	13 600	18 000
13	Al	577.9	1 820	2 750	11 600	14 800	18 400
14	Si	786.3	1 580	3 230	4 360	16 000	20 000
15	P	1 012	1 904	2 910	4 960	6 240	21 000
16	S	999.5	2 250	3 360	4 660	6 990	8 500
17	Cl	1 251	2 297	3 820	5 160	6 540	9 300
18	Ar	1 521	2 666	3 900	5 770	7 240	8 800
19	K	418.7	3 052	4 410	5 900	8 000	9 600
20	Ca	589.5	1 145	4 900	6 500	8 100	11 000

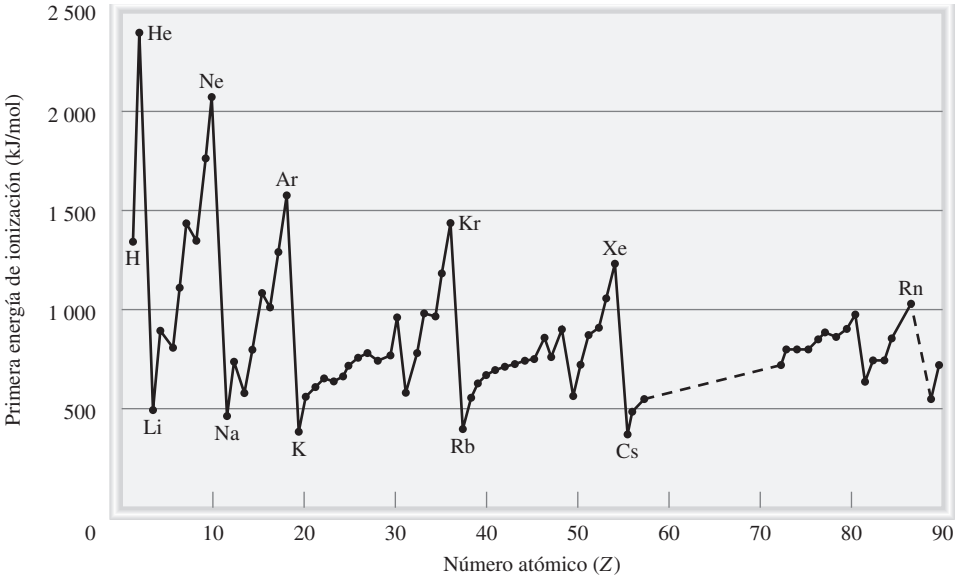


Figura 6.11 Variación de la primera energía de ionización con el número atómico. Observe que los gases nobles tienen energías de ionización altas, en tanto que los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos tienen energías de ionización bajas.

energía de ionización con el número atómico. El gráfico muestra claramente la periodicidad en la estabilidad del electrón atraído con menos fuerza. Observe que, salvo por algunas irregularidades, la primera energía de ionización de los elementos de un periodo aumenta a medida que se incrementa el número atómico. Esta tendencia se debe al aumento de la carga nuclear efectiva de izquierda a derecha (como en el caso de la variación de los radios atómicos). Una mayor carga nuclear efectiva significa que el electrón externo es atraído con mayor fuerza y por tanto la primera energía de ionización es mayor. Una característica importante de la figura 6.11 son los máximos, que corresponden a los gases nobles. Tenemos la tendencia a asociar las configuraciones electrónicas de capa de valencia llena con un grado inherente de estabilidad química. Las energías de ionización altas de los gases nobles, consecuencia de su carga nuclear efectiva grande, son parte de la razón de esta estabilidad. De hecho, el helio ($1s^2$) tiene la primera energía de ionización más alta de todos los elementos.

En la parte baja del gráfico de la figura 6.11 se hallan los elementos del grupo 1A (los metales alcalinos), que tienen las menores energías de ionización. Cada uno de estos metales posee un electrón de valencia (la configuración electrónica externa es ns^1), apantallado de manera eficaz por los niveles internos que están completamente llenos. Como consecuencia de esto, resulta energéticamente fácil remover un electrón de un átomo de un metal alcalino para formar un ion positivo (Li^+, Na^+, K^+,…). De manera significativa, las configuraciones electrónicas de cada uno de estos cationes son isoelectrónicas de los gases nobles que los preceden inmediatamente en la tabla periódica.

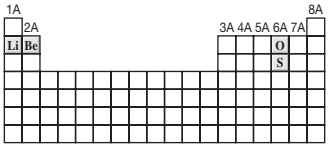
Los elementos del grupo 2A (los metales alcalinotérreos) tienen valores más altos para la primera energía de ionización que los metales alcalinos. Los metales alcalinotérreos cuentan con dos electrones de valencia (la configuración electrónica externa es ns^2). Debido a que los dos electrones *s* no se apantallan bien entre sí, la carga nuclear efectiva para un átomo de un metal alcalinotérreo es mayor que la del metal alcalino que le precede. La mayoría de los compuestos de los metales alcalinotérreos contienen iones dipositivos (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). El ion Be^{2+} es isoelectrónico del Li^+ y del He, el Mg^{2+} es isoelectrónico del Na^+ y del Ne, y así sucesivamente.

Como se señala en la figura 6.11, los metales tienen energías de ionización relativamente bajas si se comparan con los no metales. Las energías de ionización de los metaloides por lo general se encuentran entre las de los metales y las de los no metales. La diferencia en las energías de ionización explica por qué los metales siempre forman cationes y los no metales forman aniones en los compuestos iónicos. (El único catión no metálico importante es el ion amonio, NH_4^+.) En un grupo determinado, la energía de ionización disminuye a medida que aumenta el número atómico (es decir, hacia abajo del grupo). Los elementos de un mismo

grupo tienen configuraciones electrónicas externas semejantes. Sin embargo, a medida que aumenta el número cuántico principal n, de igual manera se incrementa la longitud promedio entre los electrones de valencia y el núcleo. Una mayor separación entre el electrón y el núcleo significa que hay menor atracción, por lo que resulta más fácil desprender un electrón al ir de un elemento a otro hacia abajo del grupo. De la misma manera, el carácter metálico de los elementos de un grupo aumenta de arriba abajo. Esta tendencia es particularmente notoria para los elementos de los grupos 3A al 7A. Por ejemplo, en el grupo 4A, el carbono es un no metal, el silicio y el germanio son metaloides y el estaño y el plomo son metales.

Aunque la tendencia general en la tabla periódica es que la primera energía de ionización aumente de izquierda a derecha, existen algunas irregularidades. La primera excepción se encuentra entre los elementos de los grupos 2A y 3A del mismo periodo (por ejemplo, al ir del Be al B, y del Mg al Al). La primera energía de ionización de los elementos del grupo 3A es menor que la de los elementos del grupo 2A porque tienen sólo un electrón en el subnivel externo p (ns^2np^1), el cual se encuentra bien apantallado por los electrones internos y por los electrones ns^2. En consecuencia, se necesita menor energía para desprender sólo un electrón p que para desprender un electrón s apareado del mismo nivel energético principal. La segunda irregularidad se localiza entre los grupos 5A y 6A (por ejemplo, del N al O y del P al S). En los elementos del grupo 5A (ns^2np^3), los electrones p se encuentran en tres orbitales diferentes, de acuerdo con la regla de Hund. En el grupo 6A (ns^2np^4), el electrón adicional debe estar apareado con uno de los tres electrones p. La proximidad entre dos electrones en el mismo orbital provoca gran repulsión electrostática, lo que facilita la ionización de un átomo de un elemento del grupo 6A, incluso cuando la carga nuclear aumenta en una unidad. Por tanto, las energías de ionización para los elementos del grupo 6A son menores que las de los elementos del grupo 5A en el mismo periodo.

En el ejemplo 6.4 se comparan las energías de ionización de algunos elementos.



EJEMPLO 6.4

a) ¿Cuál átomo debe tener una primera energía de ionización menor, el oxígeno o el azufre?
b) ¿Cuál átomo debe tener una segunda energía de ionización mayor, el litio o el berilio?

Estrategia *a*) La primera energía de ionización disminuye a medida que se desciende en un grupo debido a que el electrón más externo está más alejado del núcleo y siente menor atracción. *b*) El desprendimiento del electrón más externo requiere menor energía si está apantallado por un nivel interno lleno.

Solución *a*) El oxígeno y el azufre pertenecen al grupo 6A. Tienen la misma configuración electrónica de valencia (ns^2np^4), pero el electrón $3p$ del azufre está más lejos del núcleo y experimenta menor atracción nuclear que el electrón $2p$ del oxígeno. Así, podemos pronosticar que el azufre debe tener una primera energía de ionización menor.

b) Las configuraciones electrónicas de Li y Be son $1s^22s^1$ y $1s^22s^2$, respectivamente. La segunda energía de ionización es la energía mínima que se requiere para desprender un electrón de un ion gaseoso monopositivo en su estado fundamental. Para el segundo proceso de ionización tenemos:

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{Li}^+(g) & \longrightarrow & \mathrm{Li}^{2+}(g) + e^- \\ 1s^2 & & 1s^1 \\ \mathrm{Be}^+(g) & \longrightarrow & \mathrm{Be}^{2+}(g) + e^- \\ 1s^22s^1 & & 1s^2 \end{array}$$

Como los electrones $1s$ apantallan a los electrones $2s$ mucho mejor que lo que se apantallan entre sí, podemos pronosticar que debe ser más fácil eliminar un electrón $2s$ del Be^+, que desprender un electrón $1s$ del Li^+.

(*continúa*)

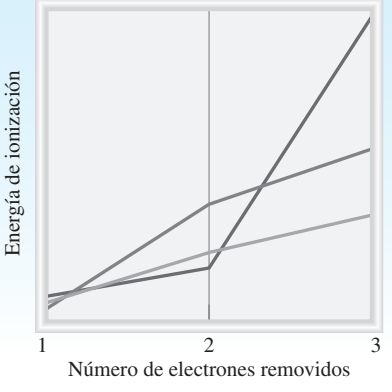
Verificación Compare su resultado con los datos mostrados en la tabla 6.2. En *a*), ¿su pronóstico coincide con el hecho de que la naturaleza metálica de los elementos se incrementa al descender en un grupo periódico? En *b*), ¿su pronóstico explica el hecho de que los metales alcalinos forman iones +1 en tanto que los metales alcalinotérreos forman iones +2?

Problema similar: 6.55.

Ejercicio de práctica *a*) ¿Cuál de los siguientes átomos tendrá una primera energía de ionización mayor, N o P? *b*) ¿Cuál de los siguientes átomos tendrá una segunda energía de ionización menor, Na o Mg?

Revisión de conceptos

Clasifique los gráficos mostrados aquí para la primera, segunda y tercera energías de ionización de Mg, Al y K.



6.5 Afinidad electrónica

Otra propiedad de los átomos que influye en su comportamiento químico es su capacidad para aceptar uno o más electrones. Dicha propiedad se denomina ***afinidad electrónica***, que es el *valor negativo del cambio de energía que se desarrolla cuando un átomo, en estado gaseoso, acepta un electrón para formar un anión.*

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) \qquad (6.4)$$

Considere el proceso en el cual un átomo gaseoso de flúor acepta un electrón:

$$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g) \qquad \Delta H = -328 \text{ kJ/mol}$$

A la afinidad electrónica del flúor se le asigna un valor de +328 kJ/mol. Cuanto más positiva sea la afinidad electrónica de un elemento, mayor la afinidad de un átomo de dicho elemento para aceptar un electrón. Otra manera de visualizar la afinidad electrónica es considerarla como la energía que se debe suministrar para desprender un electrón de un anión. Para el flúor escribimos

La afinidad electrónica es positiva si la reacción es exotérmica, y negativa, si la reacción es endotérmica.

$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \qquad \Delta H = +328 \text{ kJ/mol}$$

De ese modo, un valor grande positivo de afinidad electrónica significa que el ion negativo es muy estable (es decir, el átomo tiene una gran tendencia a aceptar un electrón), al igual que una alta energía de ionización de un átomo significa que el electrón es muy estable en el átomo.

TABLA 6.3 Afinidades electrónicas (kJ/mol) de algunos elementos representativos y de los gases nobles*

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
73							< 0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤ 0	27	122	0	141	328	< 0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤ 0	44	134	72	200	349	< 0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2.4	29	118	77	195	325	< 0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4.7	29	121	101	190	295	< 0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	< 0

* Las afinidades electrónicas en los gases nobles, del Be y del Mg no se han determinado experimentalmente, pero se cree que son cercanas a cero o negativas.

Experimentalmente, la afinidad electrónica se determina desprendiendo el electrón adicional de un anión. Sin embargo, en contraste con la energía de ionización, la afinidad electrónica es difícil de medir porque los aniones de muchos elementos son inestables. En la tabla 6.3 se aprecian los valores de la afinidad electrónica de algunos elementos representativos y de los gases nobles, y la figura 6.12 es una gráfica de los valores de la afinidad electrónica de los primeros 56 elementos contra el número atómico. La tendencia a aceptar electrones aumenta

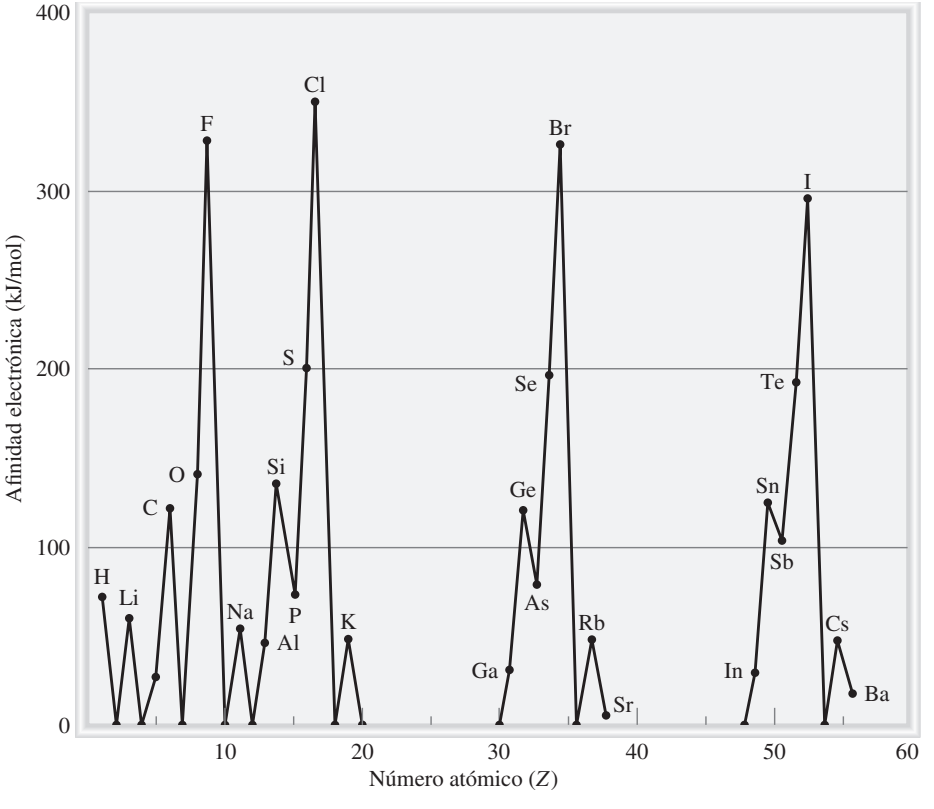


Figura 6.12 Gráfica de la afinidad electrónica contra el número atómico, del hidrógeno al bario.

(los valores de afinidad electrónica se hacen más positivos) al moverse de izquierda a derecha en un periodo. Las afinidades electrónicas de los metales por lo general son menores que las de los no metales. Dentro de un grupo, la variación de los valores es pequeña. Los halógenos (grupo 7A) tienen los valores más altos de afinidad electrónica.

Existe una correlación general entre la afinidad electrónica y la carga nuclear efectiva, que también aumenta de izquierda a derecha en un periodo determinado (vea la sección 6.3). Sin embargo, como en el caso de las energías de ionización, hay algunas irregularidades. Por ejemplo, la afinidad electrónica de un elemento del grupo 2A es menor que la del elemento correspondiente del grupo 1A, y la afinidad electrónica del elemento del grupo 5A es menor que la del elemento correspondiente del grupo 4A. Estas excepciones se deben a las configuraciones de los electrones de valencia de los elementos en cuestión. Un electrón adicionado a un elemento del grupo 2A debe terminar en un orbital *np* de energía superior, donde los electrones ns^2 podrán apantallarlo de manera efectiva y por tanto experimenta una atracción más débil hacia el núcleo. En consecuencia, tiene una afinidad electrónica más baja que la del elemento correspondiente del grupo 1A. De igual manera, es más difícil adicionar un electrón a un elemento del grupo 5A (ns^2np^3) que al elemento correspondiente del grupo 4A (ns^2np^2) debido a que el electrón adicionado al elemento del grupo 5A debe colocarse en un orbital *np* que ya contiene un electrón y que, por tanto, experimenta una repulsión electrostática mayor. Por último, a pesar del hecho de que los gases nobles tienen una carga nuclear efectiva alta, poseen afinidades electrónicas extremadamente bajas (cero o valores negativos). La razón es que un electrón agregado a una configuración ns^2np^6 tiene que ingresar a un orbital $(n + 1)s$, donde será apantallado eficientemente por los electrones internos, y el núcleo ejercerá una atracción débil sobre él. Este análisis también explica por qué especies con capas de valencia completas tienden a ser químicamente estables.

Existe una variación mucho menos regular en las afinidades electrónicas de arriba abajo dentro de un grupo (vea la tabla 6.3).

El ejemplo 6.5 muestra por qué los metales alcalinotérreos no tienen gran tendencia a aceptar electrones.

EJEMPLO 6.5

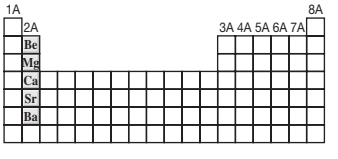
¿Por qué los valores de afinidad electrónica de los metales alcalinotérreos que se muestran en la tabla 6.3 son negativos o ligeramente positivos?

Estrategia ¿Cuáles son las configuraciones electrónicas de los metales alcalinotérreos? ¿El núcleo atraería con fuerza un electrón extra en un átomo de este tipo?

Solución La configuración electrónica de valencia de los metales alcalinotérreos es ns^2, donde *n* es el número cuántico principal más alto. Para el proceso

$$\underset{ns^2}{M(g)} + e^- \longrightarrow \underset{ns^2np^1}{M^-(g)}$$

donde M representa un miembro del grupo o familia 2A, el electrón extra debe entrar en el subnivel *np*, que está eficazmente apantallado por los dos electrones *ns* (los electrones *np* están más alejados del núcleo que los electrones *ns*) y por los electrones internos. Como consecuencia, los metales alcalinotérreos no tienden a aceptar un electrón extra.



Problema similar: 6.63.

Ejercicio de práctica ¿Resulta probable que el Ar forme el anión Ar^-?

Revisión de conceptos

¿Por qué es posible medir las energías de ionización sucesivas de un átomo hasta que todos los electrones se hayan desprendido, pero es cada vez más difícil y con frecuencia imposible medir la afinidad electrónica de un átomo más allá de la primera etapa?

6.6 Variación de las propiedades químicas de los elementos representativos

La energía de ionización y la afinidad electrónica ayudan a los químicos a entender los tipos de reacciones en las que participan los elementos, así como la naturaleza de los compuestos que forman. Desde un enfoque conceptual, estas dos medidas se relacionan de manera sencilla: la energía de ionización mide la atracción de un átomo por sus propios electrones, en tanto que la afinidad electrónica expresa la atracción de un átomo por un electrón adicional proveniente de alguna otra fuente. Juntas, permiten tener una idea acerca de la atracción de un átomo por los electrones. Con estos dos conceptos es posible estudiar, de forma sistemática, el comportamiento químico de los elementos, al poner atención especial en la relación que hay entre las propiedades químicas y la configuración electrónica.

Hemos visto que el carácter metálico de los elementos *disminuye* de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y que *aumenta* de arriba abajo al avanzar dentro de un grupo. Con base en estas tendencias y en el conocimiento de que los metales en general tienen bajas energías de ionización en tanto que los no metales por lo común cuentan con altos valores de afinidad electrónica, a menudo podemos predecir el desarrollo de una reacción en la que intervenga alguno de estos elementos.

Tendencias generales de las propiedades químicas

Antes de que estudiemos los elementos en grupos individuales, conviene hacer una revisión global de ciertas tendencias. Hemos dicho que los elementos del mismo grupo se parecen entre sí en su comportamiento químico porque tienen configuraciones electrónicas externas semejantes. Esta afirmación, aunque es correcta en términos generales, debe aplicarse con precaución. Los químicos saben, desde hace mucho tiempo, que el primer miembro de cada grupo (el elemento del segundo periodo, desde el litio hasta el flúor) difiere del resto de los miembros del mismo grupo. Por ejemplo, el litio presenta muchas, pero no todas las propiedades características de los metales alcalinos. De forma semejante, el berilio es, hasta cierto punto, un miembro atípico del grupo 2A y así sucesivamente. La diferencia se atribuye al tamaño inusualmente pequeño del primer miembro de cada grupo (vea la figura 6.5).

Otra tendencia en el comportamiento químico de los elementos representativos son las relaciones diagonales. Las ***relaciones diagonales*** se refieren a las *semejanzas que existen entre pares de elementos de diferentes grupos y periodos en la tabla periódica*. De manera específica, los tres primeros miembros del segundo periodo (Li, Be y B) presentan muchas semejanzas con los elementos localizados diagonalmente debajo de ellos en la tabla periódica (figura 6.13). La explicación de este fenómeno es la semejanza en la densidad de carga de sus cationes. (La *densidad de carga* es la carga de un ion dividida entre su volumen.) Los cationes con densidad de carga parecida reaccionan de manera semejante con los aniones, y por tanto forman el mismo tipo de compuestos. De esta manera, la química del litio, en algunos aspectos, es semejante a la del magnesio; lo mismo sucede con el berilio y el aluminio, y con el boro y el silicio. Se dice que cada uno de estos pares presenta una relación diagonal. Más adelante veremos diversos ejemplos que muestran esta relación.

Es necesario recordar que la comparación de las propiedades de los elementos del mismo grupo es más válida si se trata de elementos del mismo tipo en relación con su carácter metálico. Estos lineamientos se aplican a los elementos de los grupos 1A y 2A, ya que todos son metálicos, y a los elementos de los grupos 7A y 8A, que son todos no metales. En el caso de los grupos 3A al 6A, donde los elementos cambian de no metales a metales o de no metales a metaloides, es natural esperar una variación mayor en las propiedades químicas aun cuando los miembros del mismo grupo tengan configuraciones electrónicas externas semejantes.

A continuación revisaremos las propiedades químicas de los elementos representativos y de los gases nobles.

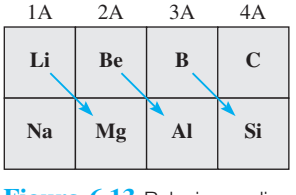


Figura 6.13 Relaciones diagonales en la tabla periódica.

Hidrógeno ($1s^1$)

No hay una posición totalmente adecuada para el hidrógeno en la tabla periódica. Por tradición, el hidrógeno se presenta en el grupo 1A, pero en realidad forma una clase independiente. Al igual que los metales alcalinos, tiene un solo electrón *s* de valencia y forma un ion monopositivo (H^+), el cual se encuentra hidratado en disolución. Por otra parte, el hidrógeno también forma el ion hidruro (H^-) en compuestos iónicos como NaH y CaH_2. En este aspecto, el hidrógeno se parece a los halógenos, ya que todos forman iones mononegativos (F^-, Cl^-, Br^- y I^-) en los compuestos iónicos. Los hidruros iónicos reaccionan con agua para producir hidrógeno gaseoso y el hidróxido metálico correspondiente:

$$2NaH(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$
$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2H_2(g)$$

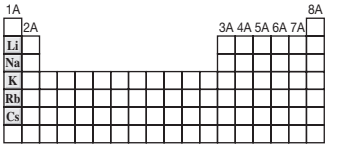
Desde luego, el compuesto más importante del hidrógeno es el agua, que se forma cuando el hidrógeno se quema en el aire:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

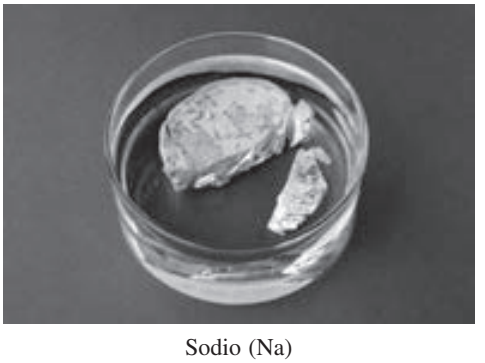
Elementos del grupo 1A (ns^1, $n \geq 2$)

En la figura 6.14 se muestran los elementos del grupo 1A: los metales alcalinos. Todos estos elementos tienen una baja energía de ionización y, por tanto, gran tendencia a perder el único electrón de valencia. De hecho, en la mayoría de sus compuestos forman iones monopositivos. Dichos metales son tan reactivos que nunca se encuentran libres en la naturaleza. Reaccionan con agua para producir hidrógeno gaseoso y el hidróxido metálico correspondiente:

$$2M(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MOH(ac) + H_2(g)$$



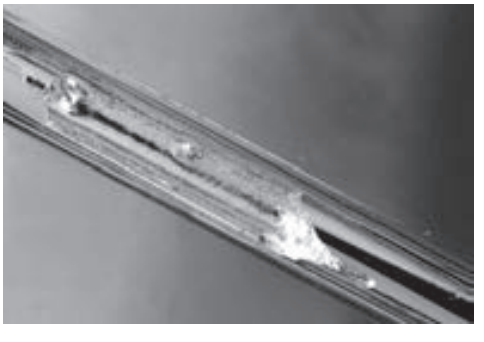
Litio (Li)



Sodio (Na)

Figura 6.14 Elementos del grupo 1A: los metales alcalinos. El francio (no se muestra aquí) es radiactivo.

Potasio (K)



Rubidio (Rb)

Cesio (Cs)

donde M representa un metal alcalino. Cuando se exponen al aire, pierden en forma gradual su apariencia brillante debido a que se combinan con el oxígeno gaseoso para formar óxidos. El litio forma óxido de litio (que contiene el ion O^{2-}):

$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$$

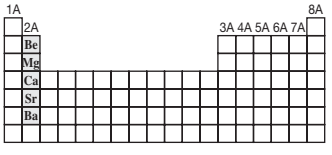
Todos los demás metales alcalinos forman óxidos y *peróxidos* (que contienen el ion O_2^{2-}). Por ejemplo,

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$$

El potasio, el rubidio y el cesio también forman *superóxidos* (que contienen el ion O_2^-):

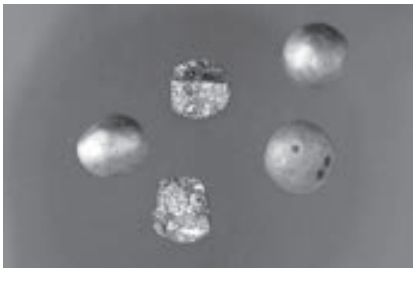
$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

La razón de que se formen diferentes tipos de óxidos cuando los metales alcalinos reaccionan con el oxígeno tiene que ver con la estabilidad de los óxidos en el estado sólido. Debido a que todos estos óxidos son compuestos iónicos, su estabilidad depende de la fuerza con que se atraen los cationes y los aniones. El litio tiende a formar predominantemente óxido de litio, porque tal compuesto es más estable que el peróxido de litio. La formación del resto de los óxidos de los metales alcalinos se explica de manera semejante.

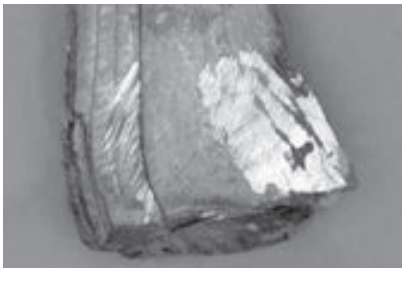


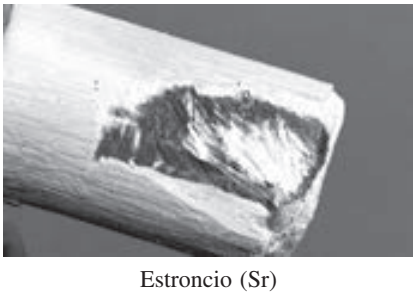
Elementos del grupo 2A (ns^2, $n \geq 2$)

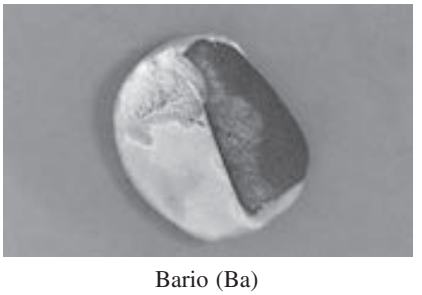
En la figura 6.15 se observan los elementos del grupo 2A. Como grupo, los metales alcalinotérreos son algo menos reactivos que los metales alcalinos. Tanto la primera como la segunda energía de ionización disminuyen desde el berilio hacia el bario. Es decir, tienden a formar iones M^{2+} (donde M representa un átomo de un metal alcalinotérreo), y el carácter metálico aumenta de arriba abajo. La mayoría de los compuestos del berilio (BeH_2 y los halogenuros de berilio, como el $BeCl_2$), así como algunos compuestos del magnesio (MgH_2, por ejemplo) son moleculares, más que iónicos, por naturaleza.


Berilio (Be)

Magnesio (Mg)


Calcio (Ca)


Estroncio (Sr)


Bario (Ba)

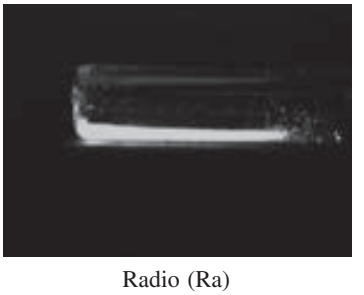

Radio (Ra)

Figura 6.15 Elementos del grupo 2A: metales alcalinotérreos.

La reactividad de los metales alcalinotérreos con el agua varía en forma considerable. El berilio no reacciona con el agua; el magnesio lo hace lentamente con el vapor de agua; el calcio, el estroncio y el bario son lo suficientemente reactivos para reaccionar con agua fría:

$$Ba(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

La reactividad de los metales alcalinotérreos con el oxígeno también aumenta desde el Be hasta el Ba. El berilio y el magnesio forman óxidos (BeO y MgO) sólo a temperaturas elevadas, en tanto que CaO, SrO y BaO se forman a temperatura ambiente.

El magnesio reacciona con los ácidos en disolución acuosa liberando hidrógeno gaseoso:

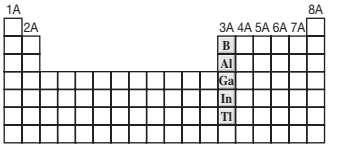
$$Mg(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$$

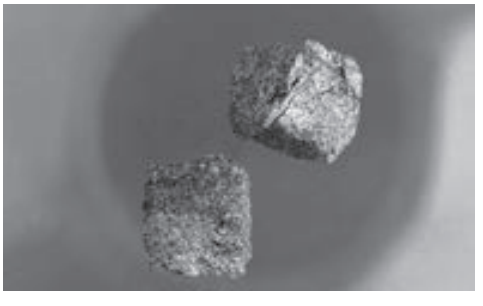
El calcio, el estroncio y el bario también reaccionan con disoluciones acuosas de ácidos para producir hidrógeno gaseoso. Sin embargo, como estos metales también atacan al agua, tienen lugar dos reacciones diferentes de manera simultánea.

Las propiedades químicas del calcio y del estroncio proporcionan un ejemplo interesante de semejanza periódica de grupo. El estroncio-90, un isótopo radiactivo, es uno de los productos principales de la explosión de una bomba atómica. Si una bomba atómica estalla en la atmósfera, el estroncio-90 formado se deposita lentamente en la tierra y en el agua, y llega a los humanos a través de una cadena alimentaria más o menos corta. Por ejemplo, si las vacas comen hierba y toman agua contaminada, el estroncio-90 se encontrará en su leche. Debido a que el calcio y el estroncio son químicamente semejantes, los iones Sr^{2+} pueden reemplazar a los iones Ca^{2+} en los huesos de los humanos. La exposición constante del cuerpo a la radiación de alta energía que emiten los isótopos de estroncio-90 puede producir anemia, leucemia y otras enfermedades crónicas.

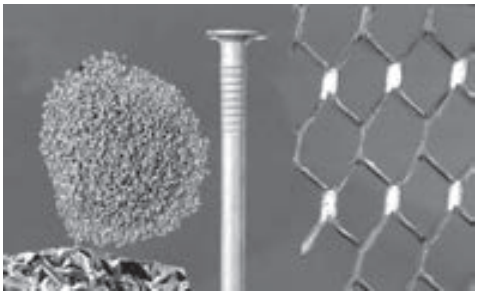
Elementos del grupo 3A (ns^2np^1, $n \geq 2$)

El primer miembro del grupo 3A, el boro, es un metaloide; el resto son metales (figura 6.16). El boro no forma compuestos iónicos binarios y no reacciona con el oxígeno gaseoso ni con





Boro (B)



Aluminio (Al)

Galio (Ga)

Indio (In)

Figura 6.16 Elementos del grupo 3A. El bajo punto de fusión del galio (29.8°C) provoca que se funda cuando se sostiene en la palma de la mano.

el agua. El siguiente elemento, el aluminio, forma fácilmente óxido de aluminio cuando se expone al aire:

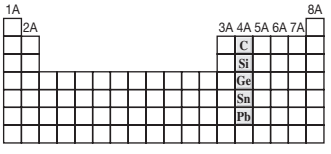
$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

El aluminio que tiene una capa protectora de óxido de aluminio es menos reactivo que el aluminio elemental. El aluminio sólo forma iones tripositivos. Reacciona con ácido clorhídrico como sigue:

$$2Al(s) + 6H^+(ac) \longrightarrow 2Al^{3+}(ac) + 3H_2(g)$$

Los demás elementos metálicos del grupo 3A forman tanto iones monopositivos como iones tripositivos. Al moverse hacia abajo del grupo se encuentra que los iones monopositivos son más estables que los iones tripositivos.

Los elementos metálicos del grupo 3A también forman muchos compuestos moleculares. Por ejemplo, el aluminio reacciona con el hidrógeno para formar AlH_3, que se parece al BeH_2 en sus propiedades. (Esto constituye un ejemplo de las relaciones diagonales.) Así, al desplazarnos de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica, observamos un cambio gradual de carácter metálico a no metálico en los elementos representativos.

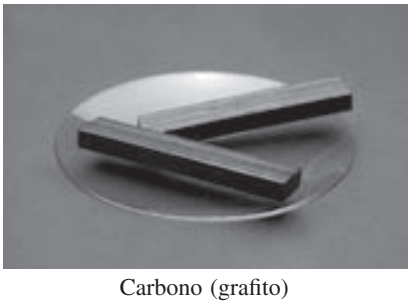


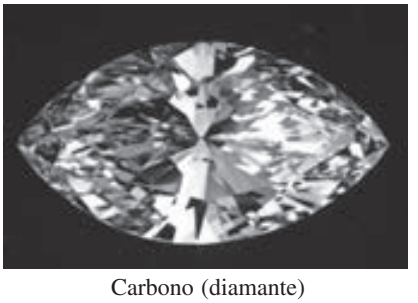
Elementos del grupo 4A (ns^2np^2, $n \geq 2$)

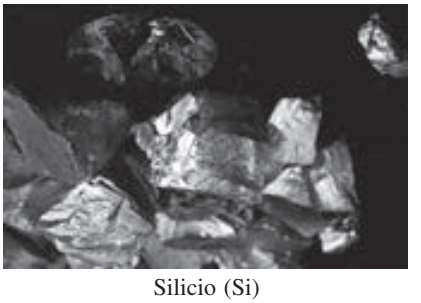
El primer miembro del grupo 4A, el carbono, es un no metal y los dos miembros siguientes, silicio y germanio, son metaloides (figura 6.17). Estos elementos no forman compuestos iónicos. Los elementos metálicos de este grupo, estaño y plomo, no reaccionan con agua pero sí con ácidos (ácido clorhídrico, por ejemplo) para liberar hidrógeno gaseoso:

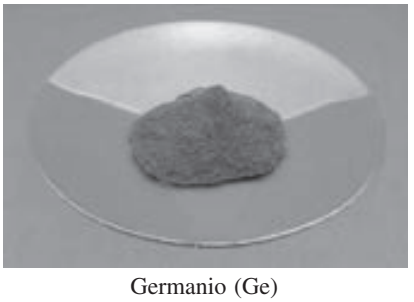
$$Sn(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + H_2(g)$$
$$Pb(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Pb^{2+}(ac) + H_2(g)$$

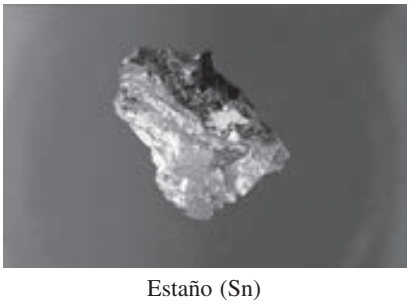
Los elementos del grupo 4A forman compuestos con estados de oxidación +2 y +4. Para el carbono y el silicio, el estado de oxidación +4 es el más estable. Por ejemplo, CO_2 es más estable que CO y SiO_2 es un compuesto estable, en tanto que SiO no existe en condiciones


Carbono (grafito)


Carbono (diamante)


Silicio (Si)


Germanio (Ge)


Estaño (Sn)

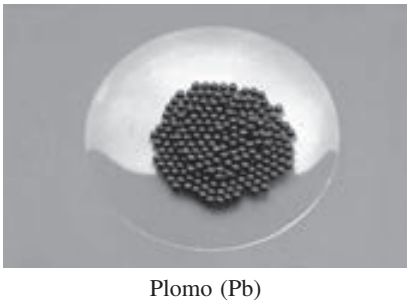
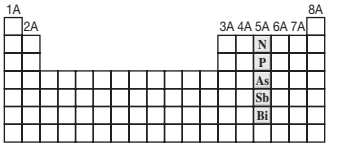

Plomo (Pb)

Figura 6.17 Elementos del grupo 4A.

normales; sin embargo, a medida que se desciende en el grupo se invierte la tendencia en estabilidad. En los compuestos del estaño, el estado de oxidación +4 es sólo ligeramente más estable que el estado de oxidación +2. En los compuestos del plomo, el estado de oxidación +2 es, sin duda, el más estable. La configuración electrónica externa del plomo es $6s^26p^2$, y tiende a perder sólo los electrones 6*p* (para formar Pb^{2+}) en vez de perder tanto los electrones 6*p* como los 6*s* (para formar Pb^{4+}).

Elementos del grupo 5A (ns^2np^3, $n \geq 2$)



En el grupo 5A, el nitrógeno y el fósforo son no metales; el arsénico y el antimonio son metaloides, y el bismuto es un metal (figura 6.18). Así, es de esperar una mayor variación en las propiedades dentro del grupo.

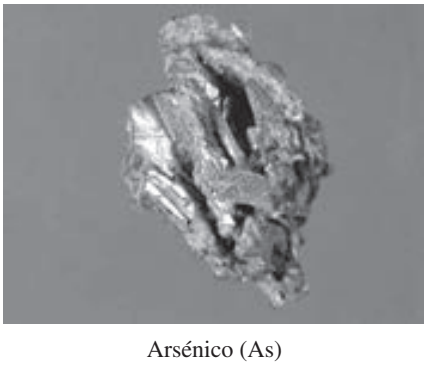
El nitrógeno elemental es un gas diatómico (N_2). Forma numerosos óxidos (NO, N_2O, NO_2, N_2O_4 y N_2O_5) de los cuales sólo el N_2O_5 es un sólido; los otros son gases. El nitrógeno tiende a aceptar tres electrones para formar el ion nitruro, N^{3-} (por lo que adquiere la configuración electrónica $1s^22s^22p^6$, que es isoelectrónica del neón). La mayor parte de los nitruros metálicos (Li_3N y Mg_3N_2, por ejemplo) son compuestos iónicos. El fósforo existe como moléculas de P_4. Forma dos óxidos sólidos de fórmulas P_4O_6 y P_4O_{10}. Los oxiácidos importantes, HNO_3 y H_3PO_4, se forman cuando los siguientes óxidos reaccionan con agua:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(ac)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac)$$

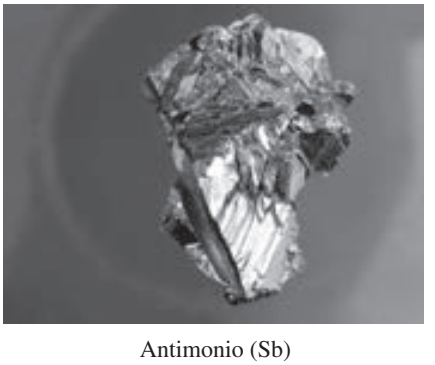
Nitrógeno líquido (N_2)

Alotropos de fósforo (P)

Figura 6.18 Elementos del grupo 5A. El nitrógeno molecular es un gas incoloro e inodoro.

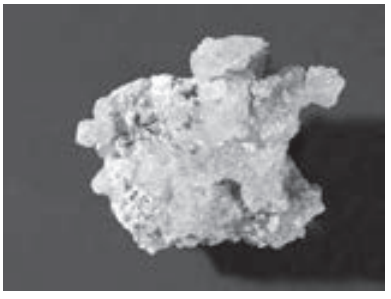


Arsénico (As)



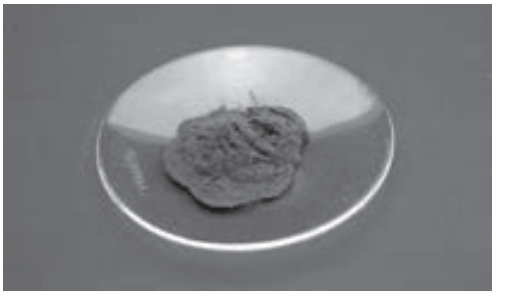
Antimonio (Sb)

Bismuto (Bi)



Azufre (S_8)

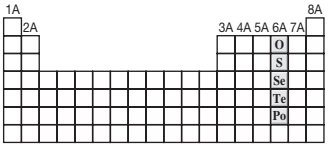
Selenio (Se_8)



Telurio (Te)

Figura 6.19 Elementos del grupo 6A: azufre, selenio y telurio. El oxígeno molecular es un gas incoloro e inodoro. El polonio (no se muestra aquí) es radiactivo.

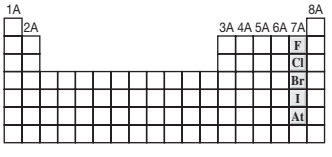
El arsénico, el antimonio y el bismuto tienen estructuras tridimensionales extensas. El bismuto es un metal mucho menos reactivo que los metales de los grupos anteriores.



Elementos del grupo 6A (ns^2np^4, $n \geq 2$)

Los tres primeros miembros del grupo 6A (oxígeno, azufre y selenio) son no metales y los dos últimos (telurio y polonio) son metaloides (figura 6.19). El oxígeno es un gas diatómico; el azufre y el selenio elementales tienen la fórmula molecular S_8 y Se_8, respectivamente; el telurio y el polonio poseen estructuras tridimensionales más extensas. (El polonio es un elemento radiactivo difícil de estudiar en el laboratorio.) El oxígeno tiende a aceptar dos electrones para formar el ion óxido (O^{2-}) en muchos compuestos iónicos. El azufre, el selenio y el telurio también forman aniones dinegativos (S^{2-}, Se^{2-} y Te^{2-}). Los elementos de este grupo (en especial el oxígeno) forman una gran cantidad de compuestos moleculares con los no metales. Los compuestos importantes del azufre son SO_2, SO_3 y H_2S. El compuesto comercial del azufre más importante es el ácido sulfúrico, que se forma cuando el trióxido de azufre reacciona con agua:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$



Elementos del grupo 7A (ns^2np^5, $n \geq 2$)

Todos los halógenos son no metales con la fórmula general X_2, donde X representa un elemento halógeno (figura 6.20). Debido a su gran reactividad, los halógenos nunca se encuentran en estado elemental en la naturaleza. (El último miembro del grupo 7A, el ástato, es un elemento

Figura 6.20 Elementos del grupo 7A: cloro, bromo y yodo. El flúor es un gas amarillo verdoso que ataca por lo general el vidrio ordinario. El ástato es radiactivo.

radiactivo. Poco se sabe acerca de sus propiedades.) El flúor es tan reactivo que reacciona con agua para generar oxígeno:

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(ac) + O_2(g)$$

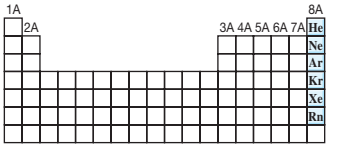
En realidad, la reacción entre el flúor molecular y el agua es muy compleja; los productos formados dependen de las condiciones de la reacción. La reacción mostrada aquí es uno de varios posibles cambios.

Los halógenos tienen altas energías de ionización y gran afinidad electrónica. Los aniones derivados de los halógenos (F^-, Cl^-, Br^- e I^-) se denominan *halogenuros*. Son isoelectrónicos con los gases nobles que se localizan a su derecha en la tabla periódica. Por ejemplo, el F^- es isoelectrónico con el Ne; el Cl^- con el Ar, y así sucesivamente. La mayoría de los halogenuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos son compuestos iónicos. Los halógenos también forman muchos compuestos moleculares, entre ellos mismos (como ICl y BrF_3) y con elementos no metálicos de otros grupos (como NF_3, PCl_5 y SF_6). Los halógenos reaccionan con hidrógeno para formar halogenuros de hidrógeno:

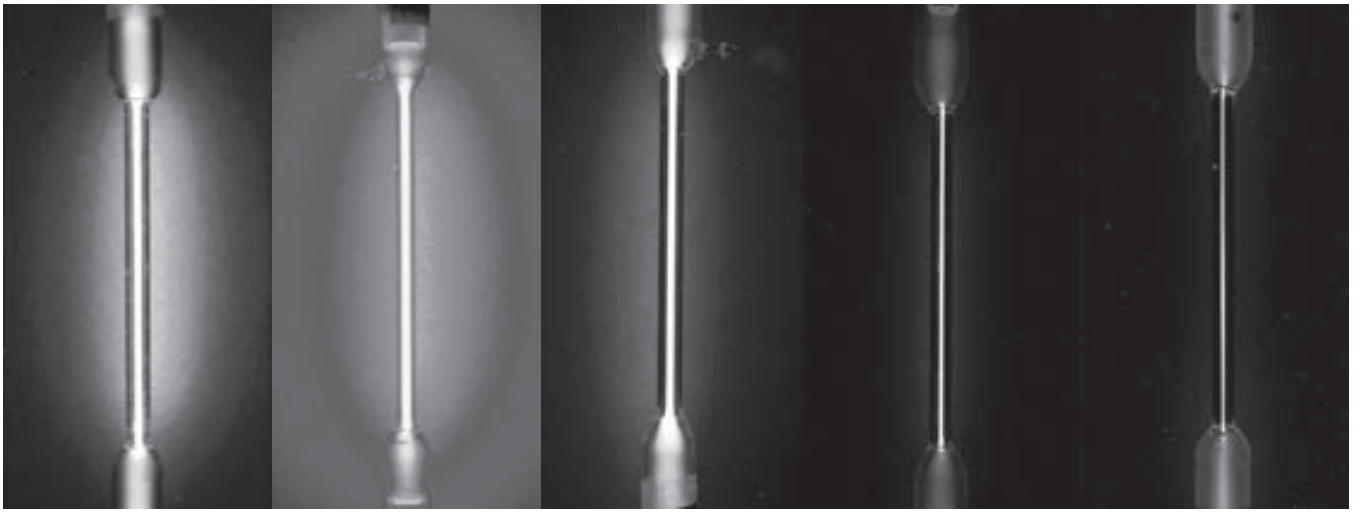
$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2HX(g)$$

Esta reacción es explosiva cuando se utiliza flúor, pero se vuelve cada vez menos violenta según se sustituye por cloro, bromo y yodo. Los halogenuros de hidrógeno se disuelven en agua para formar los ácidos halogenhídricos. El ácido fluorhídrico (HF) es un ácido débil (es decir, es un electrólito débil) pero los otros ácidos halogenhídricos (HCl, HBr y HI) son ácidos fuertes (electrólitos fuertes).

Elementos del grupo 8A (ns^2np^6, $n \geq 2$)

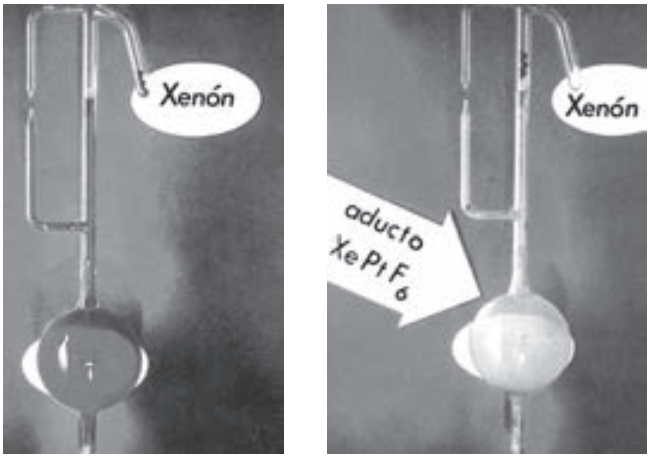


Todos los gases nobles existen como especies monoatómicas (figura 6.21). Sus átomos tienen llenos por completo los subniveles externos *ns* y *np*, lo que les confiere una gran estabilidad (el helio es $1s^2$). Las energías de ionización de los elementos del grupo 8A se encuentran entre las más altas de todos los elementos y no tienden a aceptar más electrones. Durante años, a estos elementos se les llamó gases inertes por su falta de reactividad. Hasta 1963 nadie había logrado preparar un compuesto que contuviera alguno de estos elementos. El químico británi-



Helio (He) Neón (Ne) Argón (Ar) Kriptón (Kr) Xenón (Xe)

Figura 6.21 Todos los gases nobles son incoloros e inodoros. Estas imágenes muestran el resplandor característico emitido por los gases en un tubo de descarga.



a) *b*)

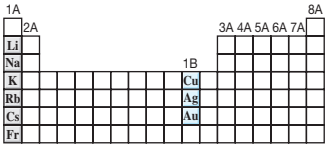
Figura 6.22 *a*) Xenón gaseoso (incoloro) y PtF_6 (gas rojo) separados uno de otro. *b*) Cuando se permite que los dos gases se mezclen, se forma un compuesto sólido amarillo-naranja. Observe que el producto fue originalmente etiquetado con una fórmula incorrecta $XePtF_6$.

co Neil Bartlett[5] cambió la visión de los químicos respecto de estos elementos cuando expuso el xenón frente al hexafluoruro de platino, un reactivo oxidante fuerte, y tuvo lugar la siguiente reacción (figura 6.22):

$$Xe(g) + 2PtF_6(g) \longrightarrow XeF^+ Pt_2F_{11}^- (s)$$

En 2000, los químicos prepararon un compuesto que contenía argón (HArF), el cual sólo es estable a muy bajas temperaturas.

Desde entonces se han preparado numerosos compuestos de xenón (XeF_4, XeO_3, XeO_4, $XeOF_4$) y unos cuantos compuestos del kriptón (KrF_2, por ejemplo) (figura 6.23). Sin embargo, a pesar del gran interés por la química de los gases nobles, sus compuestos no tienen aplicación industrial y no están implicados en procesos biológicos naturales. No se conocen compuestos con helio ni con neón.



Comparación de los elementos del grupo 1A con los del grupo 1B

Cuando comparamos los elementos del grupo 1A (metales alcalinos) con los elementos del grupo 1B (cobre, plata y oro), llegamos a una conclusión interesante. A pesar de que los metales de estos dos grupos tienen configuraciones electrónicas externas semejantes, con un electrón en el orbital *s* externo, sus propiedades químicas son muy diferentes.

Los valores de la primera energía de ionización para Cu, Ag y Au son 745 kJ/mol, 731 kJ/mol y 890 kJ/mol, respectivamente. Debido a que estos valores son considerablemente mayores que los de los metales alcalinos (vea la tabla 6.2), los elementos del grupo 1B son mucho menos reactivos. Los altos valores de la energía de ionización de los elementos del grupo 1B se deben al apantallamiento incompleto del núcleo por los electrones *d* internos (en comparación con el apantallamiento más eficaz de las capas llenas con configuración de gas noble). Como consecuencia, los electrones *s* externos de estos elementos son atraídos con más fuerza por el núcleo. De hecho, el cobre, la plata y el oro son tan poco reactivos que por lo general se encuentran sin combinar en estado natural. La poca reactividad y lo raro que resultan estos metales han hecho que tengan gran valor en la manufactura de monedas y joyería. Por esta razón estos metales también reciben el nombre de "metales de acuñar". La diferencia en las propiedades químicas entre los elementos del grupo 2A (los metales alcalinotérreos) y los metales del grupo 2B (zinc, cadmio y mercurio) se explica de manera semejante.

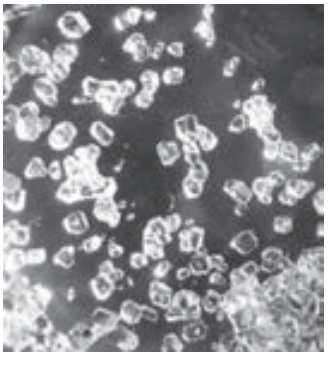
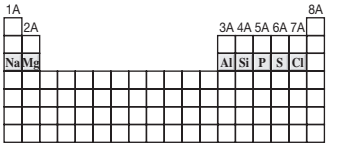


Figura 6.23 Cristales de tetrafluoruro de xenón (XeF_4).

[5] Neil Bartlett (1932-2008). Químico inglés. El trabajo de Bartlett está basado principalmente en la preparación y el estudio de compuestos con estados de oxidación poco comunes y en la química del estado sólido.

Propiedades de los óxidos a lo largo de un periodo



Una manera de comparar las propiedades de los elementos representativos a lo largo de un periodo es examinando las propiedades de una serie de compuestos semejantes. Debido a que el oxígeno se combina con casi todos los elementos, se compararán las propiedades de los óxidos de los elementos del tercer periodo para ver cómo difieren los metales de los metaloides y de los no metales. Algunos elementos del tercer periodo (P, S y Cl) forman varios tipos de óxidos, pero para simplificar sólo tomaremos en cuenta aquellos óxidos en los que los elementos tengan el mayor estado de oxidación. En la tabla 6.4 se presentan algunas características generales de estos óxidos. Como vimos antes, el oxígeno tiende a formar el ion óxido. Esta tendencia se favorece en gran medida cuando el oxígeno se combina con metales que poseen bajos valores de energía de ionización, como los del grupo 1A, del grupo 2A y el aluminio. De este modo, Na_2O, MgO y Al_2O_3 son compuestos iónicos, como lo indican sus puntos de fusión y ebullición. Tienen estructuras tridimensionales extensas en las que cada catión está rodeado por un número específico de aniones y viceversa. Como la energía de ionización de los elementos aumenta de izquierda a derecha, el carácter molecular de los óxidos que se forman lo hace en el mismo sentido. El silicio es un metaloide; su óxido (SiO_2) también forma una gran red tridimensional, a pesar de que no hay iones presentes. Los óxidos del fósforo, azufre y cloro son compuestos moleculares constituidos por pequeñas unidades discretas. Las débiles atracciones entre estas moléculas tienen como resultado bajos puntos de fusión y de ebullición.

La mayor parte de los óxidos se clasifican como ácidos o básicos, dependiendo de si producen ácidos o bases cuando se disuelven en agua o si reaccionan como ácidos o como bases en ciertos procesos. Algunos óxidos son ***anfóteros***, lo que significa que *tienen propiedades tanto ácidas como básicas.* Los óxidos de los dos primeros elementos del tercer periodo, Na_2O y MgO, son óxidos básicos. Por ejemplo, Na_2O reacciona con agua para formar hidróxido de sodio, que es una base:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac)$$

El óxido de magnesio es bastante insoluble; no reacciona con el agua en forma apreciable. Sin embargo, reacciona con ácidos de modo que recuerda a una reacción ácido-base:

$$MgO(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(l)$$

Observe que los productos de esta reacción son una sal ($MgCl_2$) y agua, que son los productos usuales en una neutralización ácido-base.

El óxido de aluminio es todavía menos soluble que el óxido de magnesio; tampoco reacciona con el agua. Sin embargo, exhibe propiedades básicas cuando reacciona con ácidos:

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2O(l)$$

TABLA 6.4 Algunas propiedades de los óxidos de los elementos del tercer periodo

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
Tipo de compuesto	←	Iónico	→	←	Molecular		→
Estructura	←	Tridimensional extensa	→	←	Unidades moleculares discretas		→
Punto de fusión (°C)	1 275	2 800	2 045	1 610	580	16.8	−91.5
Punto de ebullición (°C)	?	3 600	2 980	2 230	?	44.8	82
Naturaleza ácido-base	Básico	Básico	Anfótero	←	Ácido		→

También exhibe propiedades ácidas cuando reacciona con bases:

Observe que esta neutralización ácido-base produce una sal pero no forma agua.

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(ac)$$

Así, el Al_2O_3 se clasifica como un óxido anfótero porque expresa ambas propiedades, ácidas y básicas. Otros óxidos anfóteros son ZnO, BeO y Bi_2O_3.

El dióxido de silicio es insoluble en agua y no reacciona con ella. Sin embargo, tiene propiedades ácidas porque reacciona con bases concentradas:

$$SiO_2(s) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SiO_3(ac) + H_2O(l)$$

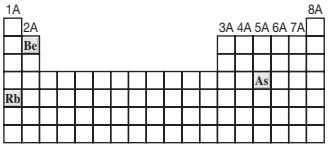
Por esta razón, las bases fuertes, en disolución acuosa concentrada, como NaOH(*ac*) no deben almacenarse en recipientes de vidrio Pyrex, porque está fabricado con SiO_2.

Los óxidos de los elementos restantes del tercer periodo son ácidos. Reaccionan con agua para formar ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido perclórico ($HClO_4$):

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$
$$Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2HClO_4(ac)$$

Ciertos óxidos, como CO y NO, son neutros, es decir, no reaccionan con agua para producir una disolución ácida o básica. En general, los óxidos que contienen elementos no metálicos no son básicos.

Este breve análisis de los óxidos de los elementos del tercer periodo muestra que a medida que disminuye el carácter metálico de los elementos, de izquierda a derecha a lo largo del periodo, sus óxidos cambian de básicos a anfóteros y a ácidos. Los óxidos metálicos por lo general son básicos y la mayoría de los óxidos de los no metales son ácidos. Las propiedades intermedias de los óxidos (como lo exponen los óxidos anfóteros) las presentan los elementos cuyas posiciones son intermedias dentro del periodo. Observe también que, debido a que el carácter metálico aumenta de arriba abajo dentro de un grupo de los elementos representativos, se espera que los óxidos de los elementos con mayor número atómico sean más básicos que los óxidos de los elementos más ligeros. Y así sucede en realidad.



EJEMPLO 6.6

Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos o anfóteros: *a*) Rb_2O, *b*) BeO, *c*) As_2O_5.

Estrategia ¿Qué tipo de elementos forman óxidos ácidos?, ¿óxidos básicos?, ¿óxidos anfóteros?

Solución *a*) Debido a que el rubidio es un metal alcalino, esperamos que el Rb_2O sea un óxido básico.

b) El berilio es un metal alcalinotérreo. Sin embargo, debido a que es el primer miembro del grupo 2A, esperamos que de alguna manera difiera con respecto de los otros miembros del grupo. En el texto vimos que el Al_2O_3 es anfótero. Debido a que el berilio y el aluminio tienen relación diagonal, el BeO se parece al Al_2O_3 en cuanto a sus propiedades. Resulta que el BeO es también un óxido anfótero.

c) Debido a que el arsénico es un no metal, esperamos que el As_2O_5 sea un óxido ácido.

Problema similar: 6.72.

Ejercicio de práctica Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos o anfóteros: *a*) ZnO, *b*) P_4O_{10}, *c*) CaO.

QUÍMICA *en acción*

El descubrimiento de los gases nobles

A finales de 1800, John William Strutt, tercer barón de Rayleigh, profesor de física en el laboratorio Cavendish, en Cambridge, Inglaterra, determinó con exactitud las masas atómicas de un gran número de elementos, pero obtuvo un extraño resultado con el nitrógeno. Uno de sus métodos para preparar nitrógeno consistía en la descomposición térmica del amoniaco:

$$2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$$

Otro método consistía en empezar con aire, al cual le quitaba el oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua. Invariablemente, el nitrógeno que obtenía a partir de aire era un poco más denso (alrededor de 0.5%) que el que obtenía a partir del amoniaco.

El trabajo de lord Rayleigh llamó la atención de sir William Ramsay, profesor de química del University College de Londres. En 1898, Ramsay hizo pasar una corriente de nitrógeno, que obtuvo a partir del aire siguiendo el procedimiento de Rayleigh, sobre magnesio caliente al rojo para convertirlo al nitruro de magnesio:

$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Una vez que todo el nitrógeno había reaccionado con el magnesio, Ramsay se encontró con un gas desconocido que no había reaccionado.

Con la ayuda de sir William Crookes, el inventor del tubo de descargas, Ramsay y lord Rayleigh encontraron que el espectro de emisión de dicho gas no correspondía con el de ningún elemento conocido. ¡El gas era un elemento nuevo! Determinaron que su masa atómica era de 39.95 uma y le llamaron argón, que proviene del griego y significa "el perezoso".

Una vez descubierto el argón, rápidamente se identificaron otros gases nobles. También en 1898 Ramsay había aislado helio a partir de minerales de uranio. A partir de las masas atómicas del helio y del argón, de su falta de reactividad química y de su conocimiento de la tabla periódica, Ramsay estaba seguro de que había otros gases inertes y que todos debían ser miembros del mismo grupo. Él y un estudiante, Morris Travers, se dedicaron a encontrar los gases desconocidos. Utilizaron un congelador para producir, primero, aire líquido. Aplicaron la técnica de *destilación fraccionada*, permitieron que el aire líquido se calentara gradualmente y separaron los componentes cuyo punto de ebullición se alcanzaba a diferentes temperaturas. De esta forma analizaron e identificaron tres elementos nuevos, neón, kriptón y xenón, en un periodo de sólo tres meses. ¡Tres nuevos elementos en tres meses es una marca que jamás se podrá romper!

El descubrimiento de los gases nobles ayudó a completar la tabla periódica. Sus masas atómicas sugerían que estos elementos debían colocarse a la derecha de los halógenos. La discrepancia aparente respecto de la posición del argón fue resuelta por Moseley, como ya se analizó antes en este capítulo.

El último miembro de los gases nobles, el radón, fue descubierto por el químico alemán Frederick Dorn en 1900. El descubrimiento del radón, un elemento radiactivo y el gas elemental más pesado que se conoce, no sólo completó los elementos del grupo 8A; también ayudó a entender mejor la naturaleza de la desintegración radiactiva y la transmutación de los elementos.

Lord Rayleigh y Ramsay ganaron el premio Nobel en 1904 por el descubrimiento del argón. Lord Rayleigh recibió el premio de Física y Ramsay el de Química.

Sir William Ramsay (1852-1916).

Ecuaciones básicas

$$Z_{efect} = Z - \sigma \qquad (6.2)$$

Definición de carga nuclear efectiva.

Resumen de conceptos

1. Los químicos del siglo XIX desarrollaron la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus masas atómicas. Se resolvieron algunas discrepancias de las primeras versiones de la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus números atómicos.
2. La configuración electrónica determina las propiedades de los elementos. La tabla periódica moderna clasifica los elementos de acuerdo con sus números atómicos y también según su configuración electrónica. La configuración de los electrones de valencia afecta de manera directa las propiedades de los átomos de los elementos representativos.
3. Las variaciones periódicas de las propiedades físicas de los elementos reflejan diferencias en la estructura atómica. El carácter metálico de los elementos disminuye a lo largo de un periodo: empieza con metales, continúa con metaloides y termina con no metales; además, aumenta de arriba abajo dentro de un grupo específico de elementos representativos.
4. El radio atómico varía periódicamente con la posición de los elementos en la tabla periódica. Disminuye de izquierda a derecha y aumenta de arriba abajo.
5. La energía de ionización es una medida de la tendencia de un átomo a evitar la pérdida de un electrón. A mayor energía de ionización, es mayor la fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón. La afinidad electrónica es una medida de la tendencia de un átomo a ganar un electrón. Cuanto más positivo sea el valor de la afinidad electrónica, mayor la tendencia del átomo a ganar un electrón. Por lo general, los metales tienen bajas energías de ionización, y los no metales altas afinidades electrónicas.
6. Los gases nobles son muy estables debido a que sus subniveles externos *ns* y *np* están completamente llenos. Los metales de los elementos representativos (de los grupos 1A, 2A y 3A) tienden a perder electrones hasta que sus cationes se vuelven isoelectrónicos con el gas noble que los precede en la tabla periódica. Los no metales de los grupos 5A, 6A y 7A tienden a aceptar electrones hasta que sus aniones se vuelven isoelectrónicos con el gas noble que les sigue en la tabla periódica.

Términos básicos

Afinidad electrónica, p. 195
Carga nuclear efectiva (Z_{efect}), p. 184
Electrones internos, p. 181
Electrones de valencia, p. 181
Elementos representativos, p. 180
Energía de ionización, p. 191
Isoelectrónicos, p. 184
Óxido anfótero, p. 207
Radio atómico, p. 185
Radio iónico, p. 187
Relaciones diagonales, p. 198

Desarrollo de competencias

Desarrollo de la tabla periódica

Preguntas de repaso

6.1 Describa brevemente la importancia de la tabla periódica de Mendeleev.

6.2 ¿Cuál fue la contribución de Moseley a la tabla periódica moderna?

6.3 Describa los lineamientos generales de la tabla periódica moderna.

6.4 ¿Cuál es la relación más importante entre los elementos de un mismo grupo en la tabla periódica?

Clasificación periódica de los elementos

Preguntas de repaso

6.5 ¿Cuáles de los siguientes elementos son metales, cuáles no metales y cuáles metaloides?: As, Xe, Fe, Li, B, Cl, Ba, P, I, Si.

6.6 Compare las propiedades físicas y químicas de los metales y de los no metales.

6.7 Dibuje un esquema general de una tabla periódica (no se requieren detalles). Indique dónde se localizan los metales, los no metales y los metaloides.

6.8 ¿Qué es un elemento representativo? Proporcione nombre y símbolo de cuatro elementos representativos.

6.9 Sin consultar la tabla periódica, escriba el nombre y el símbolo de un elemento de cada uno de los siguientes grupos: 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A y de los metales de transición.

6.10 Indique si los siguientes elementos existen como especies atómicas, como especies moleculares o formando grandes estructuras tridimensionales, en su estado más estable a 25°C y 1 atm y escriba la fórmula empírica o molecular de cada uno: fósforo, yodo, magnesio, neón, carbono, azufre, cesio y oxígeno.

6.11 A una persona se le proporciona un sólido oscuro, brillante y se le pide que determine si se trata de yodo o de un elemento metálico. Sugiera una prueba que no destruya la muestra, que permita responder correctamente.

6.12 ¿Qué son electrones de valencia? Para los elementos representativos, el número de electrones de valencia de un elemento es igual al número del grupo al que pertenece. Demuestre que esto se cumple para los siguientes elementos: Al, Sr, K, Br, P, S, C.

6.13 Escriba la configuración electrónica externa de: *a*) los metales alcalinos, *b*) los metales alcalinotérreos, *c*) los halógenos, *d*) los gases nobles.

6.14 Utilizando los elementos de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu) como ejemplo, muestre las características de las configuraciones electrónicas de los metales de transición.

6.15 Las configuraciones electrónicas de los iones derivados de elementos representativos siguen un patrón común. ¿En qué consiste ese patrón y cómo se relaciona con la estabilidad de estos iones?

6.16 ¿Qué significa cuando se dice que dos iones o un átomo y un ion son isoelectrónicos?

6.17 ¿Por qué es errónea la afirmación "los átomos del elemento X son isoelectrónicos con los átomos del elemento Y"?

6.18 Proporcione tres ejemplos de iones de metales de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu) cuya configuración electrónica esté representada por el argón como núcleo de gas noble.

Problemas

6.19 En la tabla periódica, el elemento hidrógeno algunas veces se agrupa con los metales alcalinos (como en este texto) y otras veces con los halógenos. Explique por qué el hidrógeno se puede parecer a los elementos del grupo 1A y a los del grupo 7A.

6.20 Un átomo neutro de cierto elemento tiene 17 electrones. Sin consultar la tabla periódica: *a*) escriba la configuración electrónica del estado fundamental del elemento, *b*) clasifique al elemento, *c*) determine si los átomos de dicho elemento son diamagnéticos o paramagnéticos.

6.21 Agrupe las siguientes configuraciones electrónicas en parejas que representen átomos con propiedades químicas semejantes:

a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
b) $1s^2 2s^2 2p^3$
c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$
d) $1s^2 2s^2$
e) $1s^2 2s^2 2p^6$
f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

6.22 Agrupe las siguientes configuraciones electrónicas en parejas que representen átomos con propiedades químicas semejantes:

a) $1s^2 2s^2 2p^5$
b) $1s^2 2s^1$
c) $1s^2 2s^2 2p^6$
d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

6.23 Sin consultar la tabla periódica, escriba la configuración electrónica de los elementos cuyos números atómicos son los siguientes: *a*) 9, *b*) 20, *c*) 26, *d*) 33. Clasifique dichos elementos.

6.24 Especifique el grupo de la tabla periódica en el que se encuentra cada uno de los siguientes elementos: *a*) $[Ne]3s^1$, *b*) $[Ne]3s^2 3p^3$, *c*) $[Ne]3s^2 3p^6$, *d*) $[Ar]4s^2 3d^8$.

6.25 Un ion M^{2+} derivado de un metal de la primera serie de transición tiene cuatro electrones en el subnivel 3*d*. ¿Cuál elemento podría ser M?

6.26 Un ion metálico con una carga neta de +3 tiene cinco electrones en el subnivel 3*d*. Identifique el metal.

6.27 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de cada uno de los siguientes iones: *a*) Li^+, *b*) H^-, *c*) N^{3-}, *d*) F^-, *e*) S^{2-}, *f*) Al^{3+}, *g*) Se^{2-}, *h*) Br^-, *i*) Rb^+, *j*) Sr^{2+}, *k*) Sn^{2+}, *l*) Te^{2-}, *m*) Ba^{2+}, *n*) Pb^{2+}, *o*) In^{3+}, *p*) Tl^+, *q*) Tl^{3+}.

6.28 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes iones, los cuales tienen una función importante en los procesos bioquímicos del cuerpo humano: *a*) Na^+, *b*) Mg^{2+}, *c*) Cl^-, *d*) K^+, *e*) Ca^{2+}, *f*) Fe^{2+}, *g*) Cu^{2+}, *h*) Zn^{2+}.

6.29 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes metales de transición: *a*) Sc^{3+}, *b*) Ti^{4+}, *c*) V^{5+}, *d*) Cr^{3+}, *e*) Mn^{2+}, *f*) Fe^{2+}, *g*) Fe^{3+}, *h*) Co^{2+}, *i*) Ni^{2+}, *j*) Cu^+, *k*) Cu^{2+}, *l*) Ag^+, *m*) Au^+, *n*) Au^{3+}, *o*) Pt^{2+}.

6.30 Nombre los iones con carga +3 que tienen las siguientes configuraciones electrónicas: *a*) $[Ar]3d^3$, *b*) [Ar], *c*) $[Kr]4d^6$, *d*) $[Xe]4f^{14}5d^6$.

6.31 ¿Cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas entre sí? C, Cl^-, Mn^{2+}, B^-, Ar, Zn, Fe^{3+}, Ge^{2+}.

6.32 Agrupe las especies que son isoelectrónicas: Be^{2+}, F^-, Fe^{2+}, N^{3-}, He, S^{2-}, Co^{3+}, Ar.

Variaciones periódicas de las propiedades físicas

Preguntas de repaso

6.33 Defina radio atómico. ¿Tiene un significado preciso el tamaño de un átomo?

6.34 ¿Cómo cambia el radio atómico: *a*) de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y *b*) de arriba abajo dentro de un grupo?

6.35 Defina radio iónico. ¿Cómo cambia el tamaño cuando un átomo se convierte en: *a*) un anión y *b*) un catión?

6.36 Explique por qué, para iones isoelectrónicos, los aniones son mayores que los cationes.

Problemas

6.37 Con base en la posición en la tabla periódica, seleccione el átomo de mayor radio atómico en cada uno de los siguientes pares: *a*) Na, Cs; *b*) Be, Ba; *c*) N, Sb; *d*) F, Br; *e*) Ne, Xe.

6.38 Acomode los siguientes átomos en orden decreciente de su radio atómico: Na, Al, P, Cl, Mg.

6.39 ¿Cuál es el átomo más grande del grupo 4A?

6.40 ¿Cuál es el átomo más pequeño del grupo 7A?

6.41 ¿Por qué el radio del átomo del litio es bastante mayor que el radio de un átomo de hidrógeno?

6.42 Utilizando el segundo periodo de la tabla periódica como ejemplo, demuestre que el tamaño de los átomos disminuye según se avanza de izquierda a derecha. Explique esta tendencia.

6.43 En cada uno de los siguientes pares, indique cuál especie será menor: *a*) Cl o Cl^-, *b*) Na o Na^+, *c*) O^{2-} o S^{2-}, *d*) Mg^{2+} o Al^{3+}, *e*) Au^+ o Au^{3+}.

6.44 Acomode los siguientes iones en orden creciente de radio iónico: N^{3-}, Na^+, F^-, Mg^{2+}, O^{2-}.

6.45 Explique cuál de los siguientes cationes es mayor y por qué: Cu^+ o Cu^{2+}.

6.46 Explique cuál de los siguientes aniones es mayor y por qué: Se^{2-} o Te^{2-}.

6.47 Indique el estado físico (gaseoso, líquido o sólido) de los elementos representativos del cuarto periodo (K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br) a 1 atm y 25°C.

6.48 Los puntos de ebullición del neón y del kriptón son −245.9°C y −152.9°C, respectivamente. Con estos datos calcule el punto de ebullición del argón.

Energía de ionización

Preguntas de repaso

6.49 Defina energía de ionización. En general las energías de ionización se miden cuando los átomos están en estado gaseoso. ¿Por qué? ¿Por qué la segunda energía de ionización siempre es mayor que la primera energía de ionización para cualquier elemento?

6.50 Dibuje un esquema de la tabla periódica y muestre las tendencias de la primera energía de ionización de los elementos en un grupo y en un periodo. ¿Qué tipo de elemento tiene las mayores energías de ionización y qué tipo de elemento tiene las menores energías de ionización?

Problemas

6.51 Acomode los siguientes elementos en orden creciente con respecto a la primera energía de ionización: Na, Cl, Al, S y Cs.

6.52 Acomode los siguientes elementos en orden creciente con respecto a la primera energía de ionización: F, K, P, Ca y Ne.

6.53 Utilice el tercer periodo de la tabla periódica como ejemplo para indicar el cambio en la primera energía de ionización de los elementos al avanzar de izquierda a derecha. Explique esta tendencia.

6.54 En general, la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha a lo largo de determinado periodo. Sin embargo, el aluminio tiene una energía de ionización menor que el magnesio. Explique por qué.

6.55 La primera y la segunda energías de ionización del K son 419 kJ/mol y 3 052 kJ/mol y las del Ca son 590 kJ/mol y 1 145 kJ/mol, respectivamente. Compare los valores y comente las diferencias.

6.56 Dos átomos tienen las siguientes configuraciones electrónicas $1s^22s^22p^6$ y $1s^22s^22p^63s^1$. La primera energía de ionización de uno de ellos es 2 080 kJ/mol, y la del otro es 496 kJ/mol. Asigne cada uno de los valores de energía de ionización a cada una de las configuraciones electrónicas proporcionadas. Justifique la elección.

6.57 Un ion hidrogenoide es el que sólo contiene un electrón. La energía del electrón en un ion hidrogenoide está dada por

$$E_n = -(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})Z^2\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

donde n es el número cuántico principal y Z es el número atómico del elemento. Calcule la energía de ionización (en kJ/mol) del ion He^+.

6.58 El plasma es un estado de la materia que consiste en iones positivos gaseosos y electrones. En el estado de plasma, un átomo de mercurio puede perder sus 80 electrones y existir como Hg^{80+}. Utilice la ecuación del problema 6.57 y calcule la energía requerida para el último paso de ionización, es decir

$$Hg^{79+}(g) \longrightarrow Hg^{80+}(g) + e^-$$

Afinidad electrónica

Preguntas de repaso

6.59 *a*) Defina afinidad electrónica. *b*) Las mediciones de la afinidad electrónica se efectúan en átomos en estado gaseoso. ¿Por qué? *c*) La energía de ionización siempre es una cantidad positiva, en tanto que la afinidad electrónica puede ser positiva o negativa. Explique por qué.

6.60 Explique las tendencias en la afinidad electrónica desde el aluminio hasta el cloro (vea la tabla 6.3).

Problemas

6.61 Acomode los elementos de cada uno de los siguientes grupos en orden creciente de la afinidad electrónica más positiva: *a*) Li, Na, K; *b*) F, Cl, Br, I; *c*) O, Si, P, Ca, Ba.

6.62 Especifique cuál de los siguientes elementos se esperaría que tuviera mayor afinidad electrónica y cuál la menor: He, K, Co, S, Cl.

6.63 Considerando los valores de afinidad electrónica de los metales alcalinos, ¿sería posible que estos metales formaran un anión M^-, donde M representa un metal alcalino?

6.64 Explique por qué los metales alcalinos tienen mayor afinidad por los electrones que los metales alcalinotérreos.

Variación de las propiedades químicas de los elementos representativos

Preguntas de repaso

6.65 ¿Qué significa relaciones diagonales? Indique dos pares de elementos que presenten esta relación.

6.66 ¿Cuáles elementos tienen mayor probabilidad de formar óxidos ácidos? ¿Y óxidos básicos? ¿Y óxidos anfóteros?

Problemas

6.67 Utilice los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos como ejemplos para ilustrar cómo es posible predecir las

propiedades químicas de los elementos sólo a partir de su configuración electrónica.

6.68 Con base en el conocimiento de la química de los metales alcalinos, intuya algunas de las propiedades químicas del francio, el último miembro del grupo.

6.69 Como grupo, los gases nobles son muy estables químicamente (sólo se conocen compuestos de Kr y de Xe). Use los conceptos de apantallamiento y carga nuclear efectiva para explicar por qué los gases nobles tienden a no ceder ni a aceptar electrones adicionales.

6.70 ¿Por qué los elementos del grupo 1B son más estables que los del grupo 1A a pesar de que ambos parecen tener la misma configuración electrónica externa, ns^1, donde n es el número cuántico principal del último nivel?

6.71 ¿Cómo cambian las propiedades de los óxidos al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de un periodo? ¿Y de arriba abajo dentro de un grupo específico?

6.72 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción entre cada uno de los siguientes óxidos y agua: *a*) Li_2O, *b*) CaO, *c*) SO_3.

6.73 Escriba las fórmulas y nombre los compuestos binarios de hidrógeno y los elementos del segundo periodo (del Li hasta el F). Describa cómo cambian las propiedades físicas y químicas de estos compuestos de izquierda a derecha a lo largo del periodo.

6.74 ¿Cuál óxido es más básico, MgO o BaO? ¿Por qué?

Problemas adicionales

6.75 Determine si cada una de las siguientes propiedades de los elementos representativos en general aumenta o disminuye: *a*) de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y *b*) de arriba abajo dentro de un grupo: carácter metálico, tamaño atómico, energía de ionización, acidez de los óxidos.

6.76 Consulte la tabla periódica y nombre: *a*) el elemento halógeno del cuarto periodo, *b*) un elemento semejante al fósforo respecto de sus propiedades químicas, *c*) el metal más reactivo del quinto periodo, *d*) un elemento que tenga un número atómico menor que 20 y que sea semejante al estroncio.

6.77 Escriba las ecuaciones que representen los siguientes procesos:

a) La afinidad electrónica de S^-.

b) La tercera energía de ionización del titanio.

c) La afinidad electrónica de Mg^{2+}.

d) La energía de ionización de O^{2-}.

6.78 Calcule el cambio de energía (en kJ/mol) para la reacción

$$Na(g) + F(g) \longrightarrow Na^+(g) + F^-(g)$$

¿Esta reacción es endotérmica o exotérmica?

6.79 Escriba la fórmula empírica (o molecular) de los compuestos que forman los elementos del tercer periodo (del sodio al cloro) con: *a*) oxígeno molecular y *b*) cloro molecular. En cada caso, indique si se espera que el compuesto tenga carácter iónico o molecular.

6.80 El elemento M es un metal brillante y muy reactivo (punto de fusión 63°C); el elemento X es un no metal muy reactivo (punto de fusión −7.2°C). Reaccionan entre sí para formar un compuesto de fórmula empírica MX, sólido incoloro, quebradizo que se funde a 734°C. Cuando se disuelve en agua o se encuentra fundido, la sustancia conduce la electricidad. Cuando se burbujea cloro gaseoso en una disolución acuosa que contiene MX, se produce un líquido café rojizo y se forman iones Cl^-. A partir de estas observaciones, identifique M y X. (Puede ser necesario consultar un manual de química para los valores de los puntos de fusión.)

6.81 Relacione cada uno de los elementos de la derecha con la descripción de la izquierda:

a) Líquido rojo oscuro

b) Gas incoloro que arde en oxígeno gaseoso

c) Metal reactivo que reacciona con el agua

d) Metal brillante utilizado en joyería

e) Gas inerte

Calcio (Ca)
Oro (Au)
Hidrógeno (H_2)
Argón (Ar)
Bromo (Br_2)

6.82 Acomode las siguientes especies en parejas isoelectrónicas: O^+, Ar, S^{2-}, Ne, Zn, Cs^+, N^{3-}, As^{3+}, N, Xe.

6.83 ¿En cuál de los siguientes conjuntos están escritas las especies en orden decreciente del tamaño de su radio? *a*) Be, Mg, Ba, *b*) N^{3-}, O^{2-}, F^-, *c*) Tl^{3+}, Tl^{2+}, Tl^+.

6.84 ¿Cuál de las siguientes propiedades muestra una clara variación periódica? *a*) primera energía de ionización, *b*) masa molar de los elementos, *c*) número de isótopos de un elemento, *d*) radio atómico.

6.85 Cuando se burbujea dióxido de carbono en una disolución clara de hidróxido de calcio, la disolución se vuelve lechosa. Escriba una ecuación para la reacción y explique cómo muestra esta reacción que el CO_2 es un óxido ácido.

6.86 A una persona se le proporcionan cuatro sustancias: un líquido rojo fumante, un sólido oscuro de apariencia metálica, un gas de color amarillo pálido y un gas de color verde que ataca al vidrio. Se le informa que dichas sustancias son los primeros cuatro miembros del grupo 7A, los halógenos. Nombre cada uno.

6.87 Mencione tres propiedades que indiquen la semejanza química de cada uno de los siguientes pares de elementos: *a*) sodio y potasio y *b*) cloro y bromo.

6.88 Mencione el nombre del elemento que forma compuestos, en las condiciones apropiadas, con todos los elementos de la tabla periódica excepto con He, Ne y Ar.

6.89 Explique por qué la primera afinidad electrónica del azufre es de 200 kJ/mol pero la segunda es de −649 kJ/mol.

6.90 El ion H^- y el átomo de He tienen dos electrones 1*s* cada uno. ¿Cuál de las dos especies es más grande? Explique su respuesta.

6.91 Prediga los productos de cada uno de los siguientes óxidos con agua: Na_2O, BaO, CO_2, N_2O_5, P_4O_{10}, SO_3. Escriba

una ecuación para cada reacción. Especifique si los óxidos son ácidos, básicos o anfóteros.

6.92 Escriba las fórmulas y los nombres de los óxidos de los elementos del segundo periodo (del Li al N). Identifique dichos óxidos como ácidos, básicos o anfóteros.

6.93 Establezca si cada uno de los siguientes elementos es un gas, un líquido o un sólido en condiciones atmosféricas. Establezca también si existen en forma elemental como átomos, como moléculas o como redes tridimensionales: Mg, Cl, Si, Kr, O, I, Hg, Br.

6.94 ¿Qué factores explican la naturaleza única del hidrógeno?

6.95 En una nave espacial o en un submarino, es necesario purificar el aire eliminando el dióxido de carbono exhalado. Escriba las ecuaciones para las reacciones entre el dióxido de carbono y *a*) óxido de litio (Li_2O), *b*) peróxido de sodio (Na_2O_2) y *c*) superóxido de potasio (KO_2).

6.96 La fórmula para calcular la energía de un electrón en un ion hidrogenoide se proporcionó en el problema 6.57. Esta ecuación no se aplica a los átomos polielectrónicos. Una forma de modificar la ecuación para átomos más complejos es reemplazando Z por $(Z - \sigma)$, donde Z es el número atómico y σ es una cantidad positiva adimensional llamada constante de apantallamiento. Considere el átomo de helio como ejemplo. La importancia física de σ es que representa la medida del efecto pantalla que ejercen entre sí los dos electrones 1*s*. Debido a ello, a la cantidad $(Z - \sigma)$ se le llama, apropiadamente, "carga nuclear efectiva". Calcule el valor de σ si la primera energía de ionización del helio es 3.94×10^{-18} J por átomo. (Para los cálculos ignore el signo negativo de la ecuación dada.)

6.97 ¿Por qué los valores de la afinidad electrónica para los gases nobles son negativos?

6.98 El radio atómico del K es 227 pm y el del K^+ es 133 pm. Calcule el porcentaje de disminución de volumen que ocurre cuando el K(*g*) se convierte en $K^+(g)$. [El volumen de una esfera es $(\frac{4}{3})\pi r^3$, donde r es el radio de la esfera.]

6.99 El radio atómico de F es 72 pm y el de F^- es 133 pm. Calcule el porcentaje de aumento de volumen que ocurre cuando F(*g*) se convierte en $F^-(g)$. (Vea el problema 6.98 para el volumen de una esfera.)

6.100 Para medir la energía de ionización de los átomos se emplea una técnica llamada espectroscopia fotoelectrónica. Al irradiar una muestra con luz UV, emite electrones de su capa de valencia. Se mide la energía cinética de los electrones emitidos. Como se conoce la energía del fotón UV y la energía cinética de los electrones emitidos, podemos escribir

$$h\nu = \text{IE} + \tfrac{1}{2}mu^2$$

donde ν es la frecuencia de la luz UV, y m y u son la masa y la velocidad del electrón, respectivamente. En un experimento se encuentra que la energía cinética del electrón emitido por el potasio es de 5.34×10^{-19} J utilizando una fuente UV cuya longitud de onda es de 162 nm. Calcule la energía de ionización del potasio. ¿Cómo puede asegurar que esta energía de ionización corresponde al electrón de la capa de valencia (es decir, al electrón atraído con menos fuerza)?

6.101 Consulte la sección "Química en acción": el descubrimiento de los gases nobles, en este capítulo, y responda las siguientes preguntas: *a*) ¿Por qué demoró tanto tiempo descubrir el primer gas noble (el argón) sobre la Tierra? *b*) Una vez que se descubrió el argón, ¿por qué tomó relativamente poco tiempo el descubrimiento del resto de los gases nobles? *c*) ¿Por qué no se aisló el helio en la destilación fraccional del aire líquido?

6.102 La energía necesaria para el siguiente proceso es de 1.96×10^4 kJ/mol:

$$\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^{3+}(g) + 3e^-$$

Si la primera energía de ionización del litio es de 520 kJ/mol, calcule la segunda energía de ionización para el litio, es decir, la energía que se requiere para el proceso

$$\text{Li}^+(g) \longrightarrow \text{Li}^{2+}(g) + e^-$$

(*Sugerencia:* Necesita la ecuación del problema 6.57.)

6.103 Un elemento X reacciona con hidrógeno gaseoso a 200°C para formar el compuesto Y. Cuando Y se calienta a mayor temperatura se descompone en el elemento X e hidrógeno gaseoso en una relación de 559 mL de H_2 (medidos a TPE) por 1.00 g de X que reaccionó. X también se combina con cloro para formar un compuesto Z, que contiene 63.89% de cloro en masa. Deduzca la identidad de X.

6.104 Un estudiante recibe muestras de tres elementos, X, Y y Z, que podrían ser un metal alcalino, un miembro del grupo 4A y un miembro del grupo 5A. Hace las siguientes observaciones: el elemento X tiene brillo metálico y conduce la electricidad. Reacciona lentamente con ácido clorhídrico para producir hidrógeno gaseoso. El elemento Y es un sólido amarillo pálido que no conduce la electricidad. El elemento Z tiene brillo metálico y conduce la electricidad, y cuando se expone al aire lentamente, forma un polvo blanco. Una disolución acuosa del polvo blanco es básica. ¿Qué puede concluir respecto de los elementos a partir de estas observaciones?

6.105 Utilizando los siguientes datos de puntos de ebullición y el procedimiento de la sección de "Química en acción": del tercer elemento liquido, en este capítulo, calcule el punto de ebullición del francio:

metal	Li	Na	K	Rb	Cs
punto de ebullición (°C)	1 347	882.9	774	688	678.4

6.106 ¿Cuál es la afinidad electrónica del ion Na^+?

6.107 Las energías de ionización del sodio (en kJ/mol), desde la primera hasta la undécima, son 495.9, 4 560, 6 900, 9 540, 13 400, 16 600, 20 120, 25 490, 28 930, 141 360, 170 000. Elabore una gráfica del logaritmo de la energía de ionización (eje *y*) contra número de ionización (eje *x*); por ejemplo, log 495.9 se relaciona con 1 (que se identifica como I_1, la primera energía de ionización), log 4 560 se relaciona con 2 (identificado como I_2, la segunda energía de ionización) y así sucesivamente. *a*) Relacione desde I_1 hasta I_{11} con los electrones de los orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p* y 3*s*.

b) ¿Qué concluye acerca de los niveles electrónicos a partir de los altibajos de la curva?

6.108 Experimentalmente, la afinidad electrónica de un elemento se determina al utilizar un rayo láser para ionizar el anión de un elemento en estado gaseoso:

$$X^-(g) + hv \longrightarrow X(g) + e^-$$

Consulte la tabla 6.3 y calcule la longitud de onda del fotón (en nanómetros) que corresponde a la afinidad electrónica del cloro. ¿A qué región del espectro electromagnético pertenece esta longitud de onda?

6.109 Explique, en términos de sus configuraciones electrónicas, por qué se oxida más fácilmente Fe^{2+} a Fe^{3+} que Mn^{2+} a Mn^{3+}.

6.110 La entalpía estándar de atomización de un elemento es la energía necesaria para convertir un mol de un elemento en su forma más estable a 25°C en un mol de gas monoatómico. Sabiendo que la entalpía estándar de atomización del sodio es de 108.4 kJ/mol, calcule la energía requerida, en kilojoules, para convertir un mol de sodio metálico a 25°C en un mol de iones Na^+ en estado gaseoso.

6.111 Escriba las fórmulas y los nombres de los hidruros de los siguientes elementos del segundo periodo: Li, C, N, O, F. Prediga sus reacciones con agua.

6.112 Con base en el conocimiento de la configuración electrónica del titanio, establezca cuál de los siguientes compuestos es improbable que exista: K_3TiF_6, $K_2Ti_2O_5$, $TiCl_3$, K_2TiO_4, K_2TiF_6.

6.113 Mencione un elemento del grupo 1A o del grupo 2A que sea un constituyente importante de las siguientes sustancias: *a*) remedio contra la acidez estomacal, *b*) enfriador para reactores nucleares, *c*) sal de Epsom, *d*) polvo para hornear, *e*) pólvora, *f*) una aleación ligera, *g*) fertilizante que también neutraliza la lluvia ácida, *h*) cemento, *i*) arena para caminos con hielo. Quizá sea necesario pedir al profesor información adicional relacionada con algunos puntos.

6.114 En las reacciones de desplazamiento de los halógenos, se puede generar un halógeno oxidando sus aniones con un halógeno situado arriba de éste en la tabla periódica. Esto significa que no hay manera de preparar flúor elemental, ya que es el primer miembro del grupo 7A. En realidad, durante muchos años, la forma de preparar flúor elemental era oxidando los iones F^- por medios electrolíticos. Más tarde, en 1986, un químico publicó que al hacer reaccionar hexafluoromanganato(IV) de potasio (K_2MnF_6) con pentafluoruro de antimonio (SbF_5) a 150°C, logró generar flúor elemental. Balancee la siguiente ecuación que representa la reacción:

$$K_2MnF_6 + SbF_5 \longrightarrow KSbF_6 + MnF_3 + F_2$$

6.115 Escriba una ecuación balanceada para la preparación de: *a*) oxígeno molecular, *b*) amoniaco, *c*) dióxido de carbono, *d*) hidrógeno molecular, *e*) óxido de calcio. Indique el estado físico de reactivos y de productos en cada ecuación.

6.116 Escriba las fórmulas químicas de los óxidos del nitrógeno, con los siguientes números de oxidación: +1, +2, +3, +4, +5. (*Sugerencia:* Hay *dos* óxidos del nitrógeno con número de oxidación +4.)

6.117 La mayoría de los iones de los metales de transición tiene color. Por ejemplo, una disolución de $CuSO_4$ es azul. ¿Cómo puede demostrar que el color azul se debe a los iones Cu^{2+} hidratados y no a los iones SO^{2-}?

6.118 En general, el radio atómico y la energía de ionización tienen tendencias periódicas opuestas. ¿Por qué?

6.119 Explique por qué la afinidad electrónica del nitrógeno es cercana a cero, en tanto que, por otra parte, los elementos carbono y oxígeno tienen afinidades electrónicas positivas.

6.120 Considere los halógenos cloro, bromo y yodo. Los puntos de fusión y de ebullición del cloro son −101.0 y −34.6°C, en tanto que los del yodo son 113.5 y 184.4°C, respectivamente. Por tanto, en condiciones ambientales, el cloro es un gas y el yodo es un sólido. Calcule los puntos de fusión y de ebullición del bromo. Compare estos valores con los que se encuentran en un manual de química.

6.121 Escriba una ecuación balanceada que prediga la reacción del rubidio (Rb) con *a*) $H_2O(l)$, *b*) $Cl_2(g)$, *c*) $H_2(g)$.

6.122 El único compuesto que se conoce del radón es el fluoruro de radón, RnF. Una razón que explica la dificultad de estudiar la química del radón es que todos sus isótopos son radiactivos y por tanto es peligroso manipularlos. ¿Podría sugerir otra razón de por qué son tan poco conocidos los compuestos del radón? (*Sugerencia:* Los procesos de desintegración radiactiva son exotérmicos.)

6.123 Se conoce muy poco acerca de la química del ástato, el último miembro del grupo 7A. Describa las características físicas que se esperaría que tuviera este halógeno. Prediga los productos de la reacción entre el astaturo de sodio (NaAt) y el ácido sulfúrico. (*Sugerencia:* El ácido sulfúrico es un agente oxidante.)

6.124 Como se estudió en el capítulo, la masa atómica del argón es mayor que la del potasio. Esta observación generó un problema en los inicios del desarrollo de la tabla periódica porque significaba que el argón debía colocarse después que el potasio. *a*) ¿Cómo se resolvió esta dificultad? *b*) A partir de los siguientes datos, calcule la masa atómica promedio para el argón y para el potasio: Ar-36 (35.9675 uma; 0.337%), Ar-38 (37.9627 uma; 0.063%), Ar-40 (39.9624 uma; 99.60%); K-39 (38.9637 uma; 93.258%), K-40 (39.9640 uma; 0.0117%), K-41 (40.9618 uma; 6.730%).

6.125 Calcule la longitud de onda máxima de luz (en nanómetros) que se requiere para ionizar un solo átomo de sodio.

6.126 Prediga el número atómico y la configuración electrónica fundamental del siguiente miembro de los metales alcalinos, después del francio.

6.127 ¿Por qué los elementos que tienen altas energías de ionización también tienen afinidades electrónicas más positivas? ¿Cuál grupo de elementos representa una excepción a esta generalización?

6.128 Las cuatro primeras energías de ionización de un elemento son aproximadamente 738 kJ/mol, 1 450 kJ/mol, 7.7×10^3 kJ/mol y 1.1×10^4 kJ/mol. ¿A cuál grupo periódico pertenece este elemento? ¿Por qué?

6.129 Algunos químicos creen que el helio debería llamarse "helón". ¿Por qué? ¿Qué sugiere la terminación (-io) en la palabra helio?

6.130 *a*) La fórmula del hidrocarburo más sencillo es CH_4 (metano). Prediga las fórmulas de los compuestos más sencillos formados entre el hidrógeno y los siguientes elementos: silicio, germanio, estaño y plomo. *b*) El hidruro de sodio (NaH) es un compuesto iónico. ¿Esperaría que el hidruro de rubidio (RbH) fuera más o menos iónico que el NaH? *c*) Prediga la reacción entre el radio (Ra) y el agua. *d*) Cuando se expone al aire, el aluminio forma una cubierta tenaz de un óxido (Al_2O_3) que protege al metal de la corrosión. ¿Cuál metal del grupo 2A esperaría que mostrara propiedades semejantes? ¿Por qué?

6.131 Relacione los elementos de la derecha con las descripciones de la izquierda:

a) Gas amarillo pálido que reacciona con el agua.
b) Metal suave que reacciona con agua para producir hidrógeno.
c) Metaloide de consistencia dura y que tiene un punto de fusión elevado.
d) Gas incoloro e inodoro.
e) Metal más reactivo que el hierro, pero que no experimenta corrosión en el aire.

Nitrógeno (N_2)
Boro (B)
Aluminio (Al)
Flúor (F_2)
Sodio (Na)

6.132 Escriba un reporte sobre la importancia de la tabla periódica. Haga énfasis en lo importante de la posición de un elemento en la tabla y cómo se relaciona la posición con las propiedades físicas y químicas del elemento.

6.133 En el mismo diagrama, grafique la carga nuclear efectiva (vea sección 6.3) y el radio atómico (vea la figura 6.5) contra el número atómico para los elementos del segundo periodo: Li a Ne. Explique las tendencias.

6.134 Un alótropo de un elemento X es un sólido cristalino incoloro. La reacción de X con un exceso de oxígeno produce un gas incoloro. Este gas se disuelve en agua para producir una disolución ácida. Elija uno de los siguientes elementos que corresponda a X: *a*) azufre, *b*) fósforo, *c*) carbono, *d*) boro, *e*) silicio.

6.135 Cuando el magnesio metálico se quema en el aire, forma dos productos: A y B. A reacciona con agua para formar una disolución básica. B reacciona con agua para formar una disolución similar a la de A más un gas con un olor picante. Identifique A y B y escriba ecuaciones para las reacciones. (*Sugerencia:* Vea el ensayo de Química en acción: "el descubrimiento de los gases nobles", en este capítulo.)

Problemas especiales

6.136 La energía de ionización de cierto elemento es de 412 kJ/mol. Sin embargo, cuando los átomos de este elemento se encuentran en el primer estado de excitación, la energía de ionización es de sólo 126 kJ/mol. Con base en esta información calcule la longitud de onda de la luz emitida en una transición del primer estado de excitación al estado fundamental.

6.137 Use sus conocimientos sobre termoquímica para calcular ΔH de los siguientes procesos: *a*) $Cl^-(g) \rightarrow Cl^+(g) + 2e^-$ y *b*) $K^+(g) + 2e^- \rightarrow K^-(g)$.

6.138 En relación con la tabla 6.2 explique por qué la primera energía de ionización del helio es menor que el doble de la energía de ionización del hidrógeno, pero la segunda energía de ionización del helio es mayor que dos veces la energía de ionización del hidrógeno. [*Sugerencia:* De acuerdo con la ley de Coulomb, la energía entre dos cargas Q_1 y Q_2 separadas por una longitud r es proporcional a (Q_1Q_2/r).]

6.139 Como se mencionó en el capítulo 3, el nitrato de amonio (NH_4NO_3) es el fertilizante nitrogenado más importante del mundo. Explique cómo prepararía este compuesto, si como materias primas se le proporcionaran sólo agua y aire. Puede contar con cualquier instrumento a su disposición para esta tarea.

6.140 Una forma de estimar la carga efectiva (Z_{efect}) de un átomo polielectrónico es utilizar la ecuación $I_1 = (1\ 312\ kJ/mol)(Z_{efect}/n^2)$, donde I_1 es la primera energía de ionización y n es el número cuántico principal del nivel en el que reside el electrón. Utilice esta ecuación para calcular las cargas efectivas de Li, Na y K. También calcule Z_{efect}/n para cada metal. Explique sus resultados.

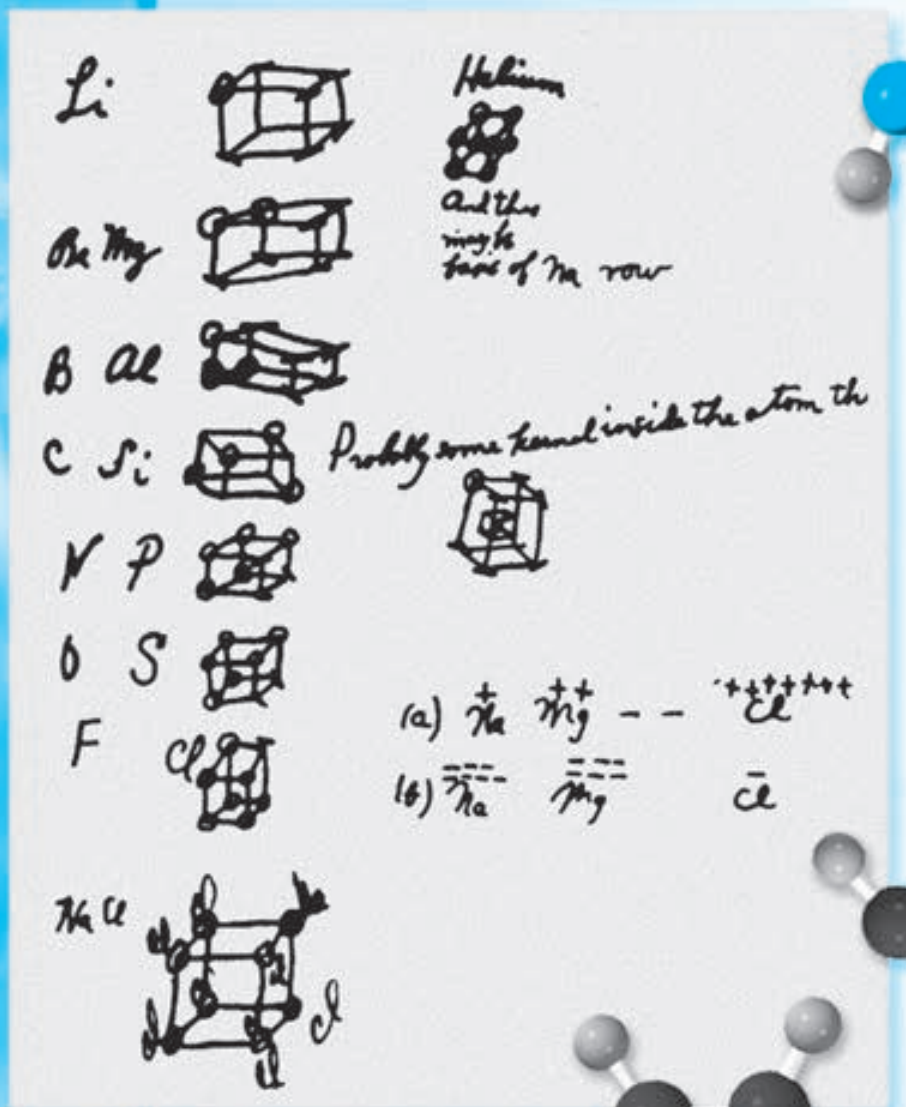
6.141 Para impedir la formación de óxidos, peróxidos y superóxidos, algunas veces los metales alcalinos se almacenan en una atmósfera inerte. ¿Cuál de los siguientes gases no debe usarse para el litio: Ne, Ar, N_2, Kr? Explique. (*Sugerencia:* Como se mencionó en el capítulo, Li y Mg presentan una relación diagonal. Compare los compuestos comunes de estos dos elementos.)

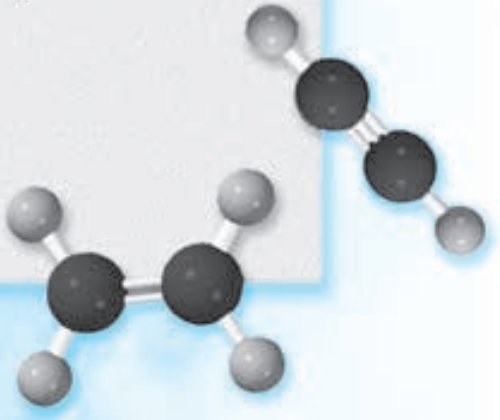
Respuestas a los ejercicios de práctica

6.1 *a*) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$, *b*) es un elemento representativo, *c*) diamagnético. **6.2** Li > Be > C. **6.3** *a*) Li^+, *b*) Au^{3+}, *c*) N^{3-}. **6.4** *a*) N, *b*) Mg. **6.5** No. **6.6** *a*) anfótero, *b*) ácido, *c*) básico.

Enlace químico I

Conceptos básicos





Lewis esbozó por primera vez la idea de la regla del octeto al reverso de un sobre. Los modelos muestran moléculas de agua, amoniaco, metano, etileno y acetileno.

7

7.1 Símbolos de puntos de Lewis

El desarrollo de la tabla periódica y el concepto de configuración electrónica dieron a los químicos los fundamentos para entender cómo se forman las moléculas y los compuestos. La explicación propuesta por Gilbert Lewis[1] es que los átomos se combinan para alcanzar una configuración electrónica más estable. La estabilidad máxima se logra cuando un átomo es isoelectrónico con un gas noble.

Cuando los átomos interactúan para formar un enlace químico, sólo entran en contacto sus regiones más externas. Por esta razón, cuando estudiamos los enlaces químicos consideramos sobre todo los electrones de valencia de los átomos. Para reconocer los electrones de valencia y asegurarse de que el número total de electrones no cambia en una reacción química, los químicos utilizan el sistema de puntos desarrollado por Lewis. Un ***símbolo de puntos de Lewis*** *consta del símbolo del elemento y un punto por cada electrón de valencia de un átomo del elemento.* La figura 7.1 indica los símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. Observe que, a excepción del helio, el número de electrones de valencia de cada átomo es igual al número de grupo del elemento. Por ejemplo, el Li es un elemento del grupo 1A y tiene un punto para un electrón de valencia; el Be es un elemento del grupo 2A y tiene dos electrones de valencia (dos puntos), y así sucesivamente. Los elementos de un mismo grupo poseen configuraciones electrónicas externas similares y, en consecuencia, también se asemejan los símbolos de puntos de Lewis. Los metales de transición, lantánidos y actínidos, tienen capas internas incompletas y en general no es posible escribir símbolos sencillos de puntos de Lewis para ellos.

En este capítulo aprenderemos a utilizar las configuraciones electrónicas y la tabla periódica para predecir qué tipo de enlaces formarán los átomos, así como el número de enlaces de un átomo que se pueden construir de un elemento particular y qué tan estable es el producto.

[1] Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico estadounidense. Lewis realizó importantes contribuciones en las áreas del enlace químico, termodinámica, ácidos y bases, y espectroscopia. A pesar de la importancia del trabajo de Lewis, nunca se le otorgó el premio Nobel.

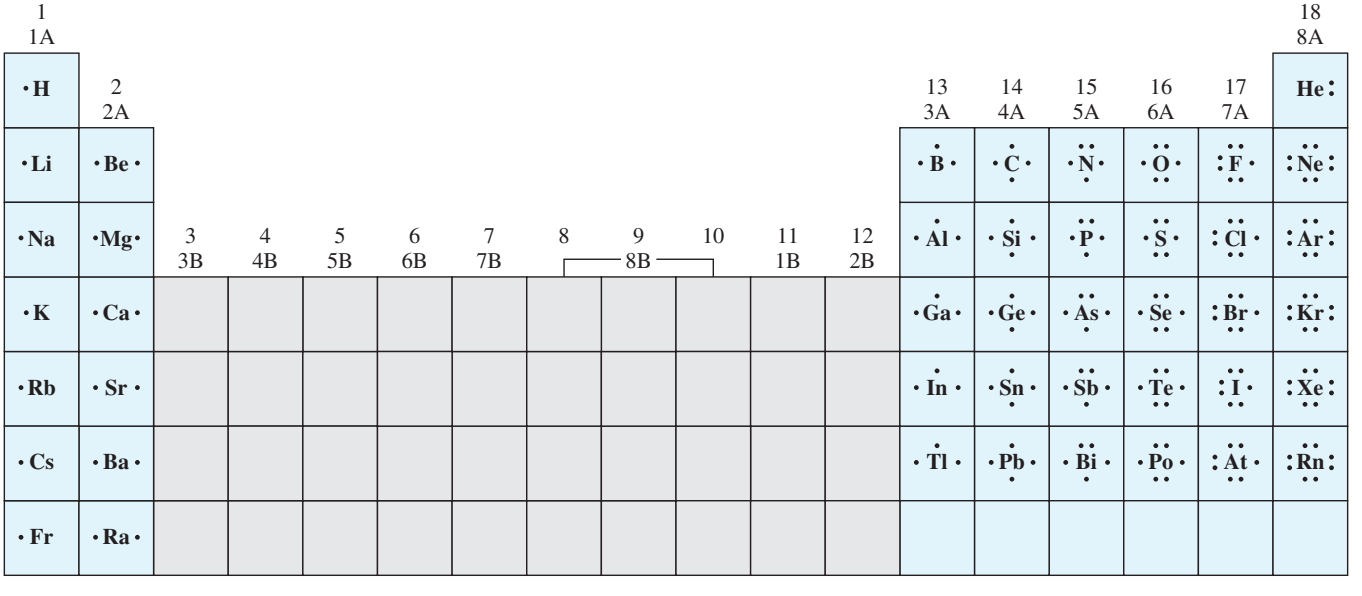


Figura 7.1 Símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. El número de puntos desapareados corresponde al número de enlaces que un átomo del elemento puede formar en un compuesto.

7.2 Enlace iónico

En el capítulo 6 vimos que los átomos de los elementos con bajas energías de ionización tienden a formar cationes; en cambio, los que tienen alta afinidad electrónica tienden a formar aniones. Como regla, los metales alcalinos y alcalinotérreos tienen más probabilidad de formar cationes en los compuestos iónicos, y los más aptos para formar aniones son los halógenos y el oxígeno. En consecuencia, la composición de una gran variedad de compuestos iónicos resulta de la combinación de un metal del grupo 1A o 2A y un halógeno u oxígeno. La *fuerza electrostática que une a los iones en un compuesto iónico* se denomina ***enlace iónico***. Por ejemplo, la reacción entre litio y flúor produce fluoruro de litio, un polvo blanco venenoso que se usa para disminuir el punto de fusión de la soldadura y en la fabricación de cerámica. La configuración electrónica del litio es $1s^2 2s^1$ y la del flúor es $1s^2 2s^2 2p^5$. Cuando estos átomos entran en contacto, el electrón de valencia $2s^1$ del litio se transfiere al átomo de flúor. Al usar los símbolos de puntos de Lewis, la reacción se representa como:

$$\underset{1s^2 2s^1}{\cdot \mathrm{Li}} + \underset{1s^2 2s^2 2p^5}{:\ddot{\mathrm{F}}\cdot} \longrightarrow \underset{1s^2}{\mathrm{Li}^+} \underset{1s^2 2s^2 2p^6}{:\ddot{\mathrm{F}}:^-} \quad (\text{o LiF}) \tag{7.1}$$

Para simplificar, imagine que esta reacción sucede en dos pasos. Primero se ioniza el litio:

$$\mathrm{Li} \longrightarrow \mathrm{Li}^+ + e^-$$

y en seguida el flúor acepta un electrón:

$$:\ddot{\mathrm{F}}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{\mathrm{F}}:^-$$

Luego, suponga que los dos iones separados se enlazan para formar la unidad de LiF:

$$\mathrm{Li}^+ + :\ddot{\mathrm{F}}:^- \longrightarrow \mathrm{Li}^+ :\ddot{\mathrm{F}}:^-$$

Observe que la suma de estas tres reacciones es:

$$\cdot \mathrm{Li} + :\ddot{\mathrm{F}}\cdot \longrightarrow \mathrm{Li}^+ :\ddot{\mathrm{F}}:^-$$

la cual es la misma que la ecuación (7.1). El enlace iónico en el LiF es la atracción electrostática entre el ion litio con carga positiva y el ion fluoruro con carga negativa. El compuesto es eléctricamente neutro.

Numerosas reacciones comunes llevan a la formación de enlaces iónicos. Por ejemplo, la combustión de calcio en oxígeno produce óxido de calcio:

$$2\mathrm{Ca}(s) + \mathrm{O}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{CaO}(s)$$

Suponga que la molécula diatómica de oxígeno O_2 se separa primero en átomos de oxígeno (las características energéticas de este paso se estudiarán después). Entonces, se puede representar la reacción con los símbolos de Lewis:

$$\underset{[\mathrm{Ar}]4s^2}{\cdot \mathrm{Ca} \cdot} + \underset{1s^2 2s^2 2p^4}{\cdot \ddot{\mathrm{O}} \cdot} \longrightarrow \underset{[\mathrm{Ar}]}{\mathrm{Ca}^{2+}} \underset{[\mathrm{Ne}]}{:\ddot{\mathrm{O}}:^{2-}}$$

Hay una transferencia de dos electrones del átomo de calcio al átomo de oxígeno. Advierta que el ion calcio (Ca^{2+}) tiene la configuración electrónica del argón, el ion óxido (O^{2-}) es isoelectrónico con el neón y el compuesto (CaO) es eléctricamente neutro.

Fluoruro de litio. Industrialmente, el LiF (como la mayoría de los demás compuestos iónicos) se obtiene al purificar minerales que contienen el compuesto.

Normalmente escribimos la fórmula empírica de los compuestos iónicos sin mostrar las cargas. Los signos + y – se indican para enfatizar la transferencia de electrones.

En muchos casos, el catión y el anión de un compuesto no llevan la misma carga. Por ejemplo, cuando el litio se quema en aire y forma óxido de litio (Li_2O), la ecuación balanceada de la reacción es

$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$$

Al usar los símbolos de puntos de Lewis escribiríamos así:

$$2 \cdot Li + \cdot \ddot{O} \cdot \longrightarrow 2Li^+ \; :\ddot{O}:^{2-} \text{ (o } Li_2O\text{)}$$
$$1s^2 2s^1 \quad 1s^2 2s^2 2p^4 \qquad [He] \quad [Ne]$$

En este proceso, el átomo de oxígeno recibe dos electrones (uno de cada átomo de litio) para formar el ion óxido. El ion litio Li^+ es isoelectrónico con el helio.

Cuando el magnesio reacciona con el nitrógeno a temperatura elevada se forma el nitruro de magnesio (Mg_3N_2), un compuesto sólido blanco:

$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

o

$$3 \cdot Mg \cdot + 2 \cdot \ddot{N} \cdot \longrightarrow 3Mg^{2+} \; 2 \; :\ddot{N}:^{3-} \text{ (o } Mg_3N_2\text{)}$$
$$[Ne]3s^2 \quad 1s^2 2s^2 2p^3 \qquad [Ne] \quad [Ne]$$

En la reacción hay una transferencia de seis electrones (dos de cada átomo de magnesio) a dos átomos de nitrógeno. Los iones magnesio (Mg^{2+}) y nitruro (N^{3-}) formados son isoelectrónicos con el neón. Como hay tres iones $+2$ y dos iones -3, las cargas se igualan y el compuesto es eléctricamente neutro.

En el ejemplo 7.1 aplicamos los símbolos de puntos de Lewis para estudiar la formación de un compuesto iónico.

Mineral corindón (Al_2O_3).

EJEMPLO 7.1

Utilice los símbolos de puntos de Lewis para explicar la formación del óxido de aluminio (Al_2O_3).

Estrategia Usamos la regla de electroneutralidad como guía para escribir las fórmulas de los compuestos iónicos; es decir, las cargas positivas totales en los cationes deben ser iguales a las cargas negativas totales de los aniones.

Solución De acuerdo con la figura 7.1, los símbolos de puntos de Lewis para Al y O son:

$$\cdot \dot{Al} \cdot \qquad \cdot \ddot{O} \cdot$$

Debido a que el aluminio tiende a formar el catión (Al^{3+}) y el oxígeno el anión (O^{2-}) en el compuesto iónico, la transferencia de electrones es del Al al O. Cada átomo de Al tiene tres electrones de valencia y cada átomo de O necesita dos electrones para formar el ion O^{2-}, el cual es isoelectrónico con el neón. Así, la razón de neutralización más simple entre Al^{3+} y O^{2-} es 2:3; dos iones Al^{3+} tienen una carga total de $+6$, y tres iones O^{2-} suman una carga total de -6. Por tanto, la fórmula empírica del óxido de aluminio es Al_2O_3, y la reacción es

$$2 \cdot \dot{Al} \cdot + 3 \cdot \ddot{O} \cdot \longrightarrow 2Al^{3+} \; 3 \; :\ddot{O}:^{2-} \text{ (o } Al_2O_3\text{)}$$
$$[Ne]3s^2 3p^1 \quad 1s^2 2s^2 2p^4 \qquad [Ne] \quad [Ne]$$

(*continúa*)

Verificación Compruebe que el número de electrones de valencia (24) sea igual en ambos lados de la ecuación. ¿Los subíndices en Al_2O_3 se redujeron a los números enteros más pequeños posibles?

Problemas similares: 7.17, 7.18.

Ejercicio de práctica Utilice los símbolos de puntos de Lewis para representar la reacción que forma hidruro de bario.

7.3 Energía reticular de los compuestos iónicos

Con los valores de energía de ionización y de afinidad electrónica de los elementos podemos predecir qué elementos forman compuestos iónicos, pero, ¿cómo evaluamos la estabilidad de un compuesto iónico? La energía de ionización y la afinidad electrónica están definidas para procesos que ocurren en fase gaseosa, aunque todos los compuestos iónicos son sólidos a 1 atm y 25°C. El estado sólido es una condición muy distinta porque cada catión se rodea de un número específico de aniones y viceversa. En consecuencia, la estabilidad global del compuesto iónico sólido depende de las interacciones de todos los iones y no sólo de la interacción de un catión con un anión. Una medida cuantitativa de la estabilidad de cualquier sólido iónico es su *energía reticular*, que se define como la *energía necesaria* para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso.

La energía reticular la determinan la carga de los iones y la longitud entre ellos.

Ciclo de Born-Haber para determinar energías reticulares

No es posible medir la energía reticular directamente. Sin embargo, si conocemos la estructura y la composición de un compuesto iónico, podemos calcular su energía reticular mediante la aplicación de la ***ley de Coulomb***,[2] la cual establece que la *energía potencial e) entre dos iones es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional a la longitud que los separa*. Para los iones individuales de Li^+ y F^- separados por una longitud r, la energía potencial del sistema está dada por

$$E \propto \frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r}$$

$$= k\frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r} \qquad (7.2)$$

Como energía = fuerza × longitud, la ley de Coulomb también se puede expresar como

$$F = k\frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r^2}$$

donde F es la fuerza entre los iones.

donde Q_{Li^+} y Q_{F^-} son las cargas de los iones Li^+ y F^-, y k es una constante de proporcionalidad. Dado que Q_{Li^+} es positiva y Q_{F^-} es negativa, E es una cantidad negativa, y la formación de un enlace iónico entre Li^+ y F^- es un proceso exotérmico. En consecuencia, para invertir el proceso se debe aportar energía (es decir, la energía reticular del LiF es positiva); por tanto, el par de iones Li^+ y F^- enlazados es más estable que los iones separados.

También podemos determinar la energía reticular indirectamente si se supone que un compuesto iónico se forma en varias etapas. Este procedimiento se conoce como ***ciclo de Born-Haber***, *el cual relaciona las energías reticulares de los compuestos iónicos con las energías de ionización, afinidad electrónica y otras propiedades atómicas y moleculares*. Este

[2] Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Físico francés. Coulomb realizó investigaciones en electricidad y magnetismo y aplicó el cuadrado del inverso de la ley de Newton a la electricidad. También inventó la balanza de torsión.

método se basa en la ley de Hess y fue desarrollado por Max Born[3] y Fritz Haber[4]. El ciclo de Born-Haber define las distintas etapas que preceden a la formación de un sólido iónico. En la siguiente reacción se muestra su aplicación para encontrar la energía reticular del fluoruro de litio. Examine la reacción entre el litio y el flúor:

$$\text{Li}(s) + \tfrac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$$

El cambio de entalpía estándar para esta reacción es de −594.1 kJ/mol. (Dado que los reactivos y productos están en sus estados estándar, es decir, a 1 atm, el cambio de entalpía es también la entalpía estándar de formación del LiF.) Al recordar que la suma de los cambios de entalpía de las etapas es igual al cambio de entalpía de la reacción global (−594.1 kJ/mol), podemos seguir la formación del LiF a partir de sus elementos a través de cinco etapas. Tal vez el proceso no suceda exactamente de esta forma pero, junto con la ley de Hess, la siguiente ruta permite analizar los cambios de energía en la formación del compuesto iónico.

1. Conversión del litio sólido a vapor (la conversión directa de un sólido a un gas se denomina sublimación):

$$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}(s) \qquad \Delta H_1^\circ = 152.2 \text{ kJ/mol}$$

   La energía de sublimación del litio es de 155.2 kJ/mol.

2. Disociación de $\frac{1}{2}$ mol de F_2 gaseoso en átomos de F gaseoso

$$\tfrac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{F}(g) \qquad \Delta H_2^\circ = 75.3 \text{ kJ/mol}$$

Los átomos de F en una molécula de F_2 están unidos entre sí mediante un enlace covalente. La energía requerida para romper este enlace se denomina entalpía de enlace.

   Para romper los enlaces en 1 mol de moléculas de F_2 se necesita una energía de 150.6 kJ. Como aquí se rompen los enlaces en medio mol de F_2, el cambio de entalpía es de 150.6/2, o 75.3 kJ.

3. Ionización de 1 mol de átomos de Li gaseoso:

$$\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + e^- \qquad \Delta H_3^\circ = 520 \text{ kJ/mol}$$

   Esta etapa corresponde a la primera ionización del litio.

4. Adición de 1 mol de electrones a 1 mol de átomos de F gaseoso. Como se analizó en la sección 6.5, el cambio de energía para este proceso es exactamente lo contrario de la afinidad electrónica:

$$\text{F}(g) + e^- \longrightarrow \text{F}^-(g) \qquad \Delta H_4^\circ = -328 \text{ kJ/mol}$$

5. Combinación de 1 mol de Li^+ y 1 mol de F^- para formar 1 mol de LiF sólido:

$$\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \longrightarrow \text{LiF}(s) \qquad \Delta H_5^\circ = ?$$

La etapa inversa del paso 5,

$$\text{energía} + \text{LiF}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g)$$

[3] Max Born (1882-1970). Físico alemán. Born fue uno de los fundadores de la física moderna. Su trabajo abarcó una amplia variedad de temas. Recibió el premio Nobel de Física en 1954 por su interpretación de la función de onda para partículas.

[4] Fritz Haber (1868-1934). Químico alemán. El proceso de Haber para sintetizar el amoniaco a partir del nitrógeno atmosférico sostuvo el abasto de nitratos para la fabricación de explosivos durante la Primera Guerra Mundial en Alemania. También realizó trabajos sobre armas químicas. En 1918 recibió el premio Nobel de Química.

define la energía reticular del LiF. Así, la energía reticular debe tener la misma magnitud que ΔH_5° pero de signo contrario. Aunque no podemos determinar ΔH_5° directamente, podemos calcular su valor con el siguiente procedimiento:

1.	$Li(s) \longrightarrow Li(s)$	$\Delta H_1^\circ = 152.2$ kJ/mol
2.	$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$	$\Delta H_2^\circ = 75.3$ kJ/mol
3.	$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$	$\Delta H_3^\circ = 520$ kJ/mol
4.	$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$	$\Delta H_4^\circ = -328$ kJ/mol
5.	$Li^+(g) + F^-(g) \longrightarrow LiF(s)$	$\Delta H_5^\circ = ?$
	$Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow LiF(s)$	$\Delta H^\circ_{general} = -594.1$ kJ/mol

De acuerdo con la ley de Hess escribimos

$$\Delta H^\circ_{general} = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

o

$$-594.1 \text{ kJ/mol} = 152.2 \text{ kJ/mol} + 75.3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

Por tanto,

$$\Delta H_5^\circ = -1\,017 \text{ kJ/mol}$$

y la energía reticular del LiF es +1 017 kJ/mol.

La figura 7.2 sintetiza el ciclo de Born-Haber para el LiF. En los pasos 1, 2 y 3 es necesario aportar energía; en tanto que los pasos 4 y 5 liberan energía. Dado que ΔH_5° es una cantidad negativa grande, la energía reticular del LiF es una cantidad positiva grande, lo cual explica la estabilidad de este sólido. Cuanto mayor sea la energía reticular, más estable será el compuesto iónico. Conviene tener presente que la energía reticular siempre es una cantidad positiva porque la separación de los iones de un sólido en sus iones en fase gaseosa es, por la ley de Coulomb, un proceso endotérmico.

La tabla 7.1 incluye las energías reticulares y los puntos de fusión de algunos compuestos iónicos comunes. Existe cierta correlación entre la energía reticular y el punto de fusión. Cuanto mayor es la energía reticular, más estable es el sólido y los iones se enlazan con más fuerza. Por ello, se requiere más energía para fundir dicho sólido y su punto de fusión será mayor que el de un sólido que tenga menor energía reticular. Advierta que $MgCl_2$, Na_2O y MgO tienen energías reticulares excepcionalmente altas. El primero de estos compuestos iónicos posee un

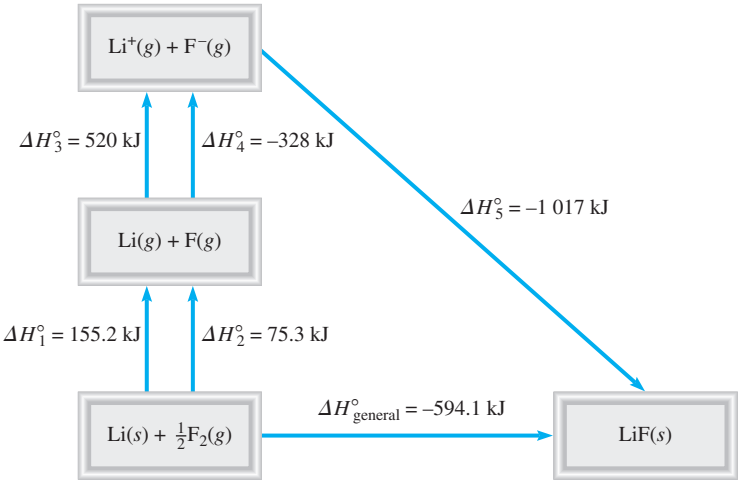


Figura 7.2 Ciclo de Born-Haber para la formación de 1 mol de LiF sólido.

TABLA 7.1 Energías reticulares y puntos de fusión de algunos halogenuros y óxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos

Compuesto	Energía reticular (kJ/mol)	Punto de fusión (°C)
LiF	1 017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
$MgCl_2$	2 527	714
Na_2O	2 570	Sub*
MgO	3 890	2 800

* Na_2O se sublima a 1 275°C.

catión con dos cargas (Mg^{2+}) y el segundo un anión con dos cargas (O^{2-}); en el tercero hay interacción entre dos especies con carga doble (Mg^{2+} y O^{2-}). Las atracciones coulómbicas entre dos especies con carga doble, o entre un ion con dos cargas y un ion con una carga, son mucho más fuertes que las atracciones entre aniones y cationes de una sola carga.

Energía reticular y fórmulas de los compuestos iónicos

La energía reticular es una medida de la estabilidad de los compuestos iónicos, de modo que su magnitud puede ayudar a explicar las fórmulas de tales compuestos. Hemos visto que la energía de ionización de un elemento aumenta con rapidez conforme se liberan los electrones de sus átomos. Por ejemplo, la primera energía de ionización del magnesio es de 738 kJ/mol, y la segunda es de 1 450 kJ/mol, casi el doble de la primera. Nos podríamos preguntar, desde el punto de vista energético, ¿por qué el magnesio no prefiere formar iones monopositivos en sus compuestos? ¿Por qué el cloruro de magnesio no tiene la fórmula MgCl (que contiene el ion Mg^+) en lugar de $MgCl_2$ (que contiene el ion Mg^{2+})? Por supuesto, el ion Mg^{2+} tiene la configuración de gas noble [Ne], que representa estabilidad por sus capas totalmente llenas, pero la estabilidad así ganada no supera la energía necesaria para quitarle un electrón al ion Mg^+. La causa de que la fórmula sea $MgCl_2$ se debe a la estabilidad adicional ganada al formarse el cloruro de magnesio sólido. La energía reticular del $MgCl_2$ es de 2 527 kJ/mol, más que suficiente para compensar la energía necesaria para quitar los primeros dos electrones de un átomo de Mg (738 kJ/mol + 1 450 kJ/mol = 2 188 kJ/mol).

¿Qué sucede con el cloruro de sodio? ¿Por qué su fórmula es NaCl y no $NaCl_2$ (que contiene el ion Na^{2+})? Aunque el Na^{2+} no posee la configuración electrónica de un gas noble, esperaríamos que el compuesto fuera $NaCl_2$, ya que el Na^{2+} tiene más carga y, por tanto, el hipotético $NaCl_2$ podría tener mayor energía reticular. De nuevo, la respuesta se halla en el balance entre el suministro de energía (es decir, las energías de ionización) y la estabilidad ganada con la formación del sólido. La suma de las dos primeras energías de ionización del sodio es

$$496 \text{ kJ/mol} + 4\,560 \text{ kJ/mol} = 5\,056 \text{ kJ/mol}$$

QUÍMICA *en acción*

Cloruro de sodio: un compuesto iónico común e importante

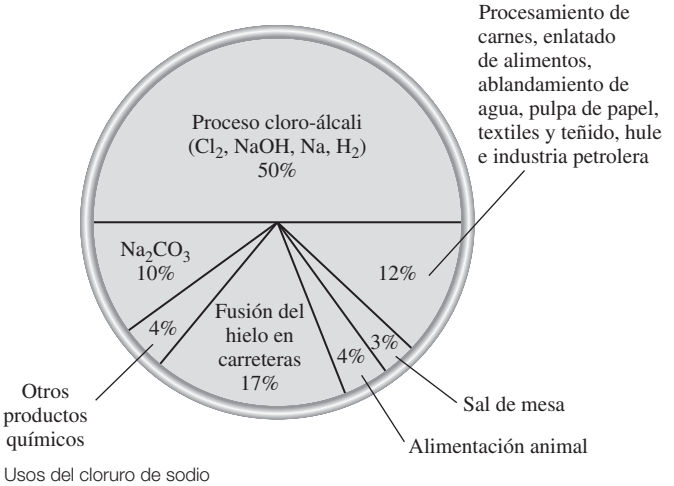
El cloruro de sodio es mejor conocido como sal de mesa. Se trata de un compuesto iónico típico, un sólido quebradizo con un punto de fusión alto (801°C) que conduce la electricidad en estado líquido y en disolución acuosa. La estructura del NaCl sólido se muestra en la figura 2.13.

Una fuente de cloruro de sodio es la sal de roca, que se encuentra en depósitos subterráneos de cientos de metros de espesor. También se obtiene del agua marina o de la salmuera (una disolución concentrada de NaCl) mediante la evaporación solar. El cloruro de sodio también se presenta en la naturaleza en forma del mineral *halita*.

El cloruro de sodio se utiliza con más frecuencia que cualquier otro material en la fabricación de productos químicos inorgánicos. El consumo mundial de esta sustancia es alrededor de 150 millones de toneladas al año. El principal uso del cloruro de sodio es en la producción de otros productos químicos inorgánicos esenciales como el cloro gaseoso, el hidróxido de sodio, el sodio metálico, el hidrógeno gaseoso y el carbonato de sodio. También se emplea para fundir el hielo y la nieve de las carreteras y autopistas. Sin embargo, debido a que el cloruro de sodio es dañino para la vida vegetal y facilita la corrosión de los automóviles, su uso para este fin causa considerables problemas ambientales.

Proceso de evaporación solar para la obtención del cloruro de sodio.

Mina subterránea de sal de roca.



Usos del cloruro de sodio

El compuesto $NaCl_2$ no existe, pero si suponemos que su energía reticular es de 2 527 kJ/mol (la misma que para el $MgCl_2$), observamos que la energía producida sería demasiado pequeña para compensar la energía que demanda formar el ion Na^{2+}.

Lo que se ha dicho respecto de los cationes también se aplica a los aniones. En la sección 6.5 observamos que la afinidad electrónica del oxígeno es de 141 kJ/mol, lo cual significa que el proceso siguiente libera energía (y por tanto es favorable):

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

Como podríamos esperar, añadir otro electrón al ion O^-

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

es desfavorable porque aumenta la repulsión electrostática; de hecho, la afinidad electrónica del O^- es negativa (−780 kJ/mol). Aun así, existen los compuestos que contienen el ion óxido (O^{2-}) y son muy estables; en cambio, no se conocen compuestos que contengan el ion O^-. De nuevo, la alta energía reticular debida a la presencia de iones O^{2-} en compuestos como Na_2O y MgO supera con mucho la energía necesaria para formar el ion O^{2-}.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes compuestos tiene una mayor energía reticular: LiCl o CsBr?

7.4 Enlace covalente

Aunque el concepto de molécula se remonta al siglo XVII, no fue sino a principios del siglo XX que los químicos empezaron a comprender cómo y por qué se forman las moléculas. El primer avance importante en este sentido surgió con la proposición de Gilbert Lewis de que la formación de un enlace químico implica que los átomos compartan electrones. Lewis describió la formación de un enlace químico en el hidrógeno como:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H : H$$

Este tipo de apareamiento de electrones es un ejemplo de ***enlace covalente***, *un enlace en el que dos electrones son compartidos por dos átomos*. Los ***compuestos covalentes*** *son aquellos que sólo contienen enlaces covalentes*. Para simplificar, el par de electrones compartidos se representa a menudo como una sola línea. Así, el enlace covalente de la molécula de hidrógeno se escribe como H—H. En el enlace covalente, cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos a los dos átomos en la molécula de H_2 y es la responsable de la formación de enlaces covalentes en otras moléculas.

Este análisis se aplica sólo a los elementos representativos. Recuerde que para esos elementos, el número de electrones de valencia es igual al número del grupo (grupos 1A-7A).

En los enlaces covalentes entre átomos polielectrónicos sólo participan los electrones de valencia. Considere por ejemplo la molécula de flúor, F_2. La configuración electrónica del F es $1s^2 2s^2 2p^5$. Los electrones 1*s* son de baja energía y pasan la mayor parte del tiempo cerca del núcleo, por lo que no participan en la formación del enlace. En consecuencia, cada átomo de F tiene siete electrones de valencia (los electrones 2*s* y 2*p*). De acuerdo con la figura 7.1, sólo hay un electrón no apareado en F, de modo que la formación de la molécula de F_2 se representa como sigue:

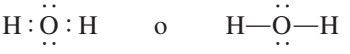
$$:\ddot{F}\cdot + \cdot\ddot{F}: \longrightarrow :\ddot{F}:\ddot{F}: \qquad \text{o} \qquad :\ddot{F}—\ddot{F}:$$

Observe que para formar F_2 sólo participan dos electrones de valencia. Los demás, electrones no enlazantes, se llaman ***pares libres***, es decir, *pares de electrones de valencia que no participan en la formación del enlace covalente*. Así, cada átomo de F en la molécula de F_2 tiene tres pares libres de electrones:

pares libres → $:\ddot{F}—\ddot{F}:$ ← pares libres

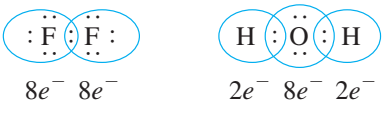
Las estructuras con las que se representan los compuestos covalentes, como H_2 y F_2, se conocen como estructuras de Lewis. Una ***estructura de Lewis*** es una *representación de un enlace covalente, donde el par de electrones compartidos se indica con líneas o como pares de puntos entre dos átomos, y los pares libres no compartidos se indican como pares de puntos en los átomos individuales*. En una estructura de Lewis sólo se muestran los electrones de valencia.

Consideremos la estructura de Lewis para la molécula de agua. La figura 7.1 señala el símbolo de puntos de Lewis para el oxígeno con dos puntos no apareados o dos electrones no apareados, por lo que esperamos que el oxígeno pueda formar dos enlaces covalentes. Como el hidrógeno tiene un solo electrón, sólo puede formar un enlace covalente. De modo que la estructura de Lewis para el agua es



En este caso, el átomo de O tiene dos pares libres, en tanto que el átomo de hidrógeno carece de pares libres porque usó su único electrón para formar un enlace covalente.

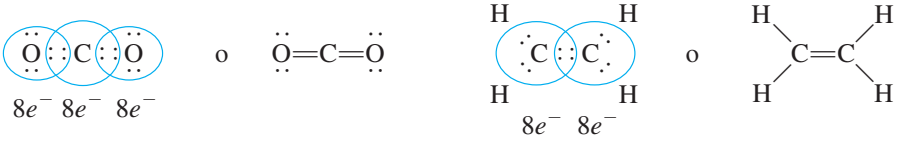
Los átomos de F y O adquieren la configuración de gas noble en las moléculas de F_2 y H_2O al compartir electrones:



La formación de estas moléculas ilustra la ***regla del octeto***, propuesta por Lewis: *un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar enlaces hasta que se rodea de ocho electrones de valencia*, es decir, se forma un enlace covalente cuando no hay suficientes electrones para que cada átomo individual complete su octeto. Al compartir electrones en un enlace covalente, cada átomo completa su octeto. Para el hidrógeno, el requisito es que obtenga la configuración electrónica del helio o un total de dos electrones.

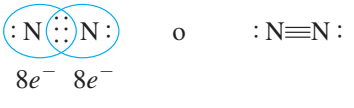
La regla del octeto funciona principalmente para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica. Estos elementos sólo tienen subniveles 2*s* y 2*p*, en los que puede haber un total de ocho electrones. Cuando un átomo de uno de estos elementos forma un compuesto covalente, obtiene la configuración electrónica de gas noble (Ne) compartiendo electrones con otros átomos del mismo compuesto. Más adelante analizaremos varias excepciones importantes a la regla del octeto que darán mayor información acerca de la naturaleza del enlace químico.

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. En un ***enlace sencillo***, *dos átomos se unen por medio de un par de electrones*. En muchos compuestos se forman ***enlaces múltiples***, es decir, cuando *dos átomos comparten dos o más pares de electrones*. Si *dos átomos comparten dos pares de electrones,* el enlace covalente se denomina ***enlace doble***. Estos enlaces se encuentran en moléculas como dióxido de carbono (CO_2) y etileno (C_2H_4):



Un poco más adelante se presentarán las reglas para la escritura adecuada de las estructuras de Lewis. La intención aquí es simplemente familiarizarse con el lenguaje relacionado con ellas.

Un ***enlace triple*** surge cuando *dos átomos comparten tres pares de electrones*, como en la molécula de nitrógeno (N_2):



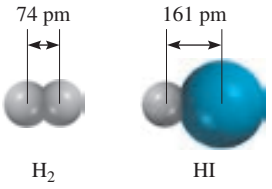


Figura 7.3 Longitud de enlace (en pm) en H_2 y HI.

La molécula de acetileno (C_2H_2) también tiene un enlace triple, en este caso entre dos átomos de carbono:

$$H:C\overset{8e^-}{:::}C:H \qquad \text{o} \qquad H—C\equiv C—H$$

Advierta que en el etileno y el acetileno todos los electrones de valencia son enlazantes; no hay pares libres en los átomos de carbono. De hecho, a excepción del monóxido de carbono, las moléculas estables de carbono no tienen pares libres en estos átomos.

Los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces covalentes sencillos. La ***longitud de enlace*** se define como la *longitud entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente en una molécula* (figura 7.3). En la tabla 7.2 se muestran algunas longitudes de enlace determinadas en forma experimental. Para un par dado de átomos, como carbono y nitrógeno, los enlaces triples son más cortos que los dobles, que a su vez son más cortos que los enlaces sencillos. Además, los enlaces múltiples más cortos son más estables que los enlaces sencillos, como veremos más adelante.

Comparación de las propiedades de los compuestos covalentes y los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos y covalentes exhiben marcadas diferencias en sus propiedades físicas generales debido a que sus enlaces son de distinta naturaleza. En los compuestos covalentes existen dos tipos de fuerzas de atracción. Una de ellas es la que mantiene unidos a los átomos de una molécula. Una medida cuantitativa de esta atracción es la entalpía de enlace, que estudiaremos en la sección 7.10. La otra fuerza de atracción opera *entre* las moléculas y se llama *fuerza intermolecular*. Como las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de una molécula, las moléculas de un compuesto covalente se unen con menos fuerza. En consecuencia, los compuestos covalentes casi siempre son gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Por otro lado, las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en un compuesto iónico, por lo común son muy fuertes, de modo que los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente y tienen puntos de fusión elevados. Muchos compuestos iónicos son solubles en agua, y sus disoluciones acuosas conducen la electricidad debido a que estos compuestos son electrólitos fuertes. La mayoría

Si las fuerzas intermoleculares son débiles, es relativamente sencillo separar los agregados de moléculas para formar líquidos (a partir de sólidos) y gases (a partir de líquidos).

TABLA 7.2
Longitudes de enlace promedio de algunos enlaces comunes simples, dobles y triples

Tipo de enlace	Longitud de enlace (pm)
C—H	107
C—O	143
C═O	121
C—C	154
C═C	133
C≡C	120
C—N	143
C═N	138
C≡N	116
N—O	136
N═O	122
O—H	96

TABLA 7.3 **Comparación de algunas propiedades generales entre un compuesto iónico y uno covalente**

Propiedad	NaCl	CCl_4
Apariencia	Sólido blanco	Líquido incoloro
Punto de fusión (°C)	801	−23
Calor molar de fusión* (kJ/mol)	30.2	2.5
Punto de ebullición (°C)	1 413	76.5
Calor molar de vaporización* (kJ/mol)	600	30
Densidad (g/cm^3)	2.17	1.59
Solubilidad en agua	Alta	Muy baja
Conductividad eléctrica		
Sólido	Escasa	Escasa
Líquido	Buena	Escasa

* El calor molar de fusión y el calor molar de vaporización son las cantidades de calor necesarias para fundir 1 mol de sólido y para vaporizar 1 mol de líquido, respectivamente.

de los compuestos covalentes son insolubles en agua, o si se llegan a disolver, sus disoluciones acuosas por lo general no conducen electricidad porque estos compuestos son no electrólitos. Los compuestos iónicos fundidos conducen electricidad porque contienen cationes y aniones que se mueven libremente; los compuestos covalentes líquidos o fundidos no conducen electricidad porque no hay iones presentes. En la tabla 7.3 se comparan algunas propiedades generales de un compuesto iónico común, el cloruro de sodio, con las de un compuesto covalente, el tetracloruro de carbono (CCl_4).

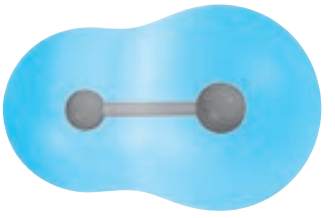


Figura 7.4 Mapa de potencial electrostático de la molécula de HF. La región más rica en electrones es en torno al átomo de la derecha.

7.5 Electronegatividad

Un enlace covalente, como se indicó antes, es el que forman dos átomos que comparten un par de electrones. En una molécula como el H_2, donde los dos átomos son idénticos, cabe esperar que los electrones se compartan en forma equitativa, es decir, que los electrones pasen el mismo tiempo alrededor de cada átomo. Sin embargo, en el enlace covalente de la molécula de HF, los átomos de H y F no comparten por igual los electrones porque son átomos distintos:

El fluoruro de hidrógeno es un líquido claro y fumante que hierve a 19.8°C. Se utiliza para fabricar refrigerantes y para preparar ácido fluorhídrico.

$$H—\ddot{F}:$$

El enlace en HF se denomina ***enlace covalente polar***, o simplemente *enlace polar* porque los *electrones pasan más tiempo alrededor de un átomo que del otro*. La evidencia experimental indica que en la molécula de HF, los electrones pasan más tiempo cerca del átomo de flúor (F). Este reparto desigual de electrones es comparable con una transferencia parcial de electrones o un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F, como suele representarse (figura 7.4). Como consecuencia del "reparto desigual" del par de electrones de enlace, alrededor del átomo de flúor hay una densidad electrónica hasta cierto punto mayor y, en forma correspondiente, una menor densidad electrónica cerca del hidrógeno. A menudo se ve el enlace de HF y otros enlaces polares como un punto intermedio entre un enlace covalente (no polar), donde los electrones se comparten en forma equitativa, y un enlace iónico, donde la *transferencia de electrón(es) es casi completa*.

Una propiedad útil para distinguir el enlace covalente no polar del enlace covalente polar es la ***electronegatividad***, es decir, la *capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico*. Los elementos con electronegatividad alta tienen más tendencia para atraer electrones que los elementos con electronegatividad baja. Como es de esperarse, la electronegatividad se relaciona con la afinidad electrónica y la energía de ionización. Así, un átomo como el flúor, que tiene la mayor afinidad electrónica (tiende a tomar electrones fácilmente) y una energía de ionización alta (no pierde electrones con facilidad), tiene electronegatividad alta. Por el contrario, el sodio tiene baja afinidad electrónica, baja energía de ionización y baja electronegatividad.

Los valores de electronegatividad no tienen unidades.

La electronegatividad es un concepto relativo, ya que la electronegatividad de un elemento sólo se puede medir respecto de la de otros elementos. Linus Pauling[5] desarrolló un método para calcular las electronegatividades *relativas* de la mayoría de los elementos. Estos valores se muestran en la figura 7.5. Un análisis cuidadoso de esta tabla indica las tendencias y relaciones entre los valores de electronegatividad de distintos elementos. Por lo general, la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a través de un periodo de la tabla periódica, y coincide con la disminución del carácter metálico de los elementos. En cada grupo, la electronegatividad disminuye al aumentar el número atómico y el carácter metálico. Observe que los metales de transición no siguen esta tendencia. Los elementos más electronegativos como

[5] Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico estadounidense. Considerado por muchos como el químico más influyente del siglo XX, realizó investigaciones en una gama notablemente amplia de temas, desde la fisicoquímica hasta la biología molecular. Pauling recibió el premio Nobel de Química en 1954 por su trabajo sobre la estructura de las proteínas, y el premio Nobel de la Paz en 1962. Es la única persona que ha recibido dos premios Nobel de forma individual.

Aumento de la electronegatividad

Aumento de la electronegatividad

1A												3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 2.1	2A																
Li 1.0	**Be** 1.5											**B** 2.0	**C** 2.5	**N** 3.0	**O** 3.5	**F** 4.0	
Na 0.9	**Mg** 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	**Al** 1.5	**Si** 1.8	**P** 2.1	**S** 2.5	**Cl** 3.0	
K 0.8	**Ca** 1.0	**Sc** 1.3	**Ti** 1.5	**V** 1.6	**Cr** 1.6	**Mn** 1.5	**Fe** 1.8	**Co** 1.9	**Ni** 1.9	**Cu** 1.9	**Zn** 1.6	**Ga** 1.6	**Ge** 1.8	**As** 2.0	**Se** 2.4	**Br** 2.8	**Kr** 3.0
Rb 0.8	**Sr** 1.0	**Y** 1.2	**Zr** 1.4	**Nb** 1.6	**Mo** 1.8	**Tc** 1.9	**Ru** 2.2	**Rh** 2.2	**Pd** 2.2	**Ag** 1.9	**Cd** 1.7	**In** 1.7	**Sn** 1.8	**Sb** 1.9	**Te** 2.1	**I** 2.5	**Xe** 2.6
Cs 0.7	**Ba** 0.9	**La-Lu** 1.0-1.2	**Hf** 1.3	**Ta** 1.5	**W** 1.7	**Re** 1.9	**Os** 2.2	**Ir** 2.2	**Pt** 2.2	**Au** 2.4	**Hg** 1.9	**Tl** 1.8	**Pb** 1.9	**Bi** 1.9	**Po** 2.0	**At** 2.2	
Fr 0.7	**Ra** 0.9																

Figura 7.5 Electronegatividad de los elementos comunes.

los halógenos, el oxígeno, el nitrógeno y el azufre, se ubican en el ángulo superior derecho de la tabla periódica, y los elementos menos electronegativos (los metales alcalinos y alcalinotérreos) se agrupan en el ángulo inferior izquierdo. Estas tendencias son fácilmente aparentes en una gráfica, como se ilustra en la figura 7.6.

Los átomos de los elementos con grandes diferencias de electronegatividad tienden a formar enlaces iónicos (como los que existen en el NaCl y CaO) entre sí, porque el átomo del elemento menos electronegativo cede su(s) electrón(es) al átomo del elemento más electronegativo. Un enlace iónico por lo general une un átomo de un elemento metálico con un átomo de un elemento no metálico. Los átomos de elementos con electronegatividades parecidas tienden a formar entre ellos enlaces covalentes polares porque el desplazamiento de la densidad electrónica suele ser pequeño. En la mayoría de los enlaces covalentes participan átomos de elementos no metálicos. Sólo los átomos del mismo elemento, con igual electronegatividad, se unen

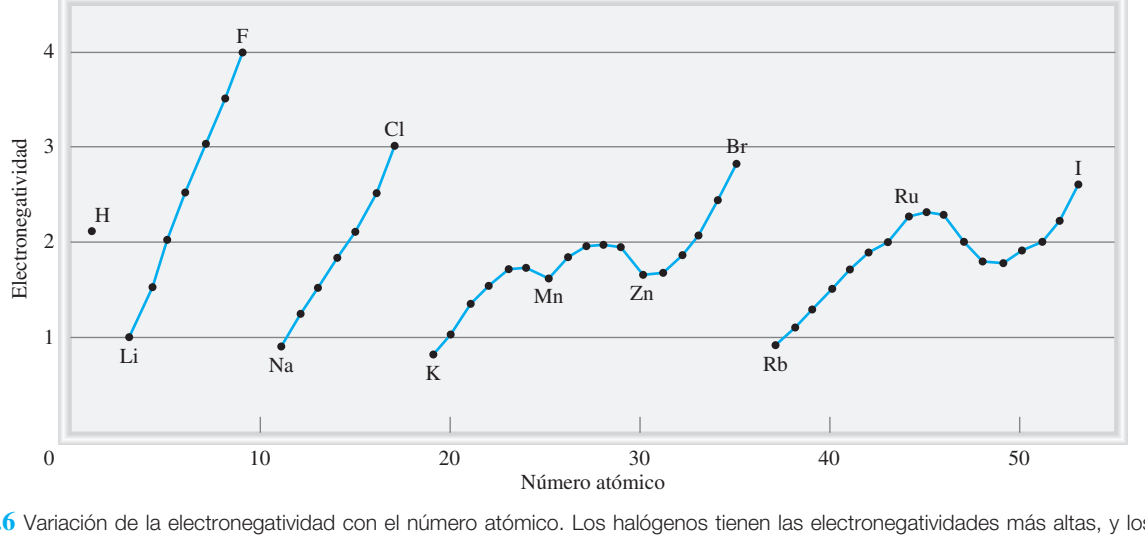


Figura 7.6 Variación de la electronegatividad con el número atómico. Los halógenos tienen las electronegatividades más altas, y los metales alcalinos, las más bajas.

por medio de un enlace covalente puro. Estas tendencias y características son las esperadas, de acuerdo con lo que se sabe de la energía de ionización y la afinidad electrónica.

Aunque no hay una distinción tajante entre un enlace polar y un enlace iónico, la siguiente regla ayuda a distinguirlos. El enlace iónico se forma cuando la diferencia de electronegatividad entre dos átomos enlazados es de 2.0 o más. Esta regla se aplica para la mayoría pero no para todos los compuestos iónicos. A veces, los químicos emplean el término de *carácter iónico porcentual* para describir la naturaleza de un enlace. Un enlace iónico puro tendría un carácter iónico de 100%, aunque no se conoce dicho enlace, en tanto que un enlace covalente puro o no polar tiene 0% de carácter iónico. En la figura 7.7 se muestra la correlación que existe entre el carácter iónico porcentual de un enlace y la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados.

Los conceptos de electronegatividad y afinidad electrónica están relacionados pero son diferentes. Ambas propiedades indican la tendencia de un átomo para atraer electrones. Sin embargo, la afinidad electrónica se refiere a la atracción de un átomo aislado por un electrón adicional, en tanto que la electronegatividad es una medida de la habilidad de un átomo (enlazado con otro) para atraer los electrones compartidos. Además, la afinidad electrónica es una cantidad susceptible de medirse en forma experimental, en tanto que la electronegatividad es un valor estimado que no se puede medir.

El ejemplo 7.2 muestra cómo el conocimiento de la electronegatividad ayuda a determinar si un enlace químico es covalente o iónico.

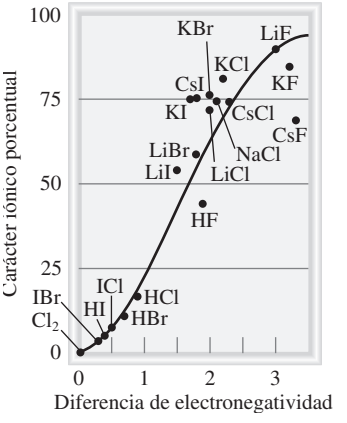


Figura 7.7 Relación entre el carácter iónico porcentual y la diferencia de electronegatividad.

EJEMPLO 7.2

Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes puros: *a*) el enlace en HCl, *b*) el enlace en KF y *c*) el enlace CC en H_3CCH_3.

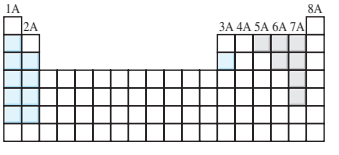
Estrategia Seguimos la regla de la diferencia de electronegatividad igual a 2.0 y buscamos los valores en la figura 7.5.

Solución *a*) La diferencia de electronegatividad entre H y Cl es 0.9, la cual es apreciable pero no suficiente (por la regla de la diferencia igual a 2.0) para clasificar el HCl como un compuesto iónico. Por consiguiente, el enlace entre H y Cl es covalente polar.

b) La diferencia de electronegatividad entre K y F es 3.2, muy superior a 2.0, el valor de referencia; por tanto, el enlace entre K y F es iónico.

c) Los dos átomos de C son idénticos en todos sus aspectos: están enlazados entre sí y cada uno se halla unido a tres átomos de H. En consecuencia, el enlace que los une es covalente puro.

Ejercicio de práctica De los enlaces siguientes, ¿cuál es covalente?, ¿cuál es covalente polar? y ¿cuál es iónico? *a*) el enlace en CsCl, *b*) el enlace en H_2S, *c*) el enlace NN en H_2NNH_2.



Los elementos más electronegativos son los no metales (grupos 5A-7A), y los elementos menos electronegativos son los metales alcalinos y alcalinotérreos (grupos 1A-2A), y el aluminio (grupo 3A). El berilio es el primer miembro del grupo 2A, y principalmente forma compuestos covalentes.

Problemas similares: 7.39, 7.40.

Revisión de conceptos

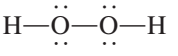
Escriba las fórmulas de los hidruros binarios para los elementos del segundo periodo (LiH a HF). Ilustre el cambio de carácter iónico a covalente de estos compuestos. Observe que el berilio se comporta diferente del resto de los metales del grupo 2A.

Electronegatividad y número de oxidación

Anteriormente presentamos las reglas para asignar números de oxidación a los elementos que están formando compuestos. El concepto de electronegatividad se basa en estas reglas. En esencia, el número de oxidación se refiere al número de cargas que tendría un átomo si los electrones fueran transferidos por completo al átomo más electronegativo de los átomos que forman una molécula.

Examine la molécula de NH_3, donde el átomo de N forma tres enlaces sencillos con los átomos de H. Como el N es más electronegativo que el H, la densidad electrónica se desplazará desde H hacia N. Si la transferencia de carga fuera completa, cada H donaría un electrón al N, que tendría una carga total de -3, en tanto que cada H tendría una carga de $+1$. Así, en la molécula de NH_3, al N se le asigna un número de oxidación de -3 y al H un número de oxidación de $+1$.

El oxígeno suele tener un número de oxidación de -2 en sus compuestos, excepto en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cuya estructura de Lewis es:

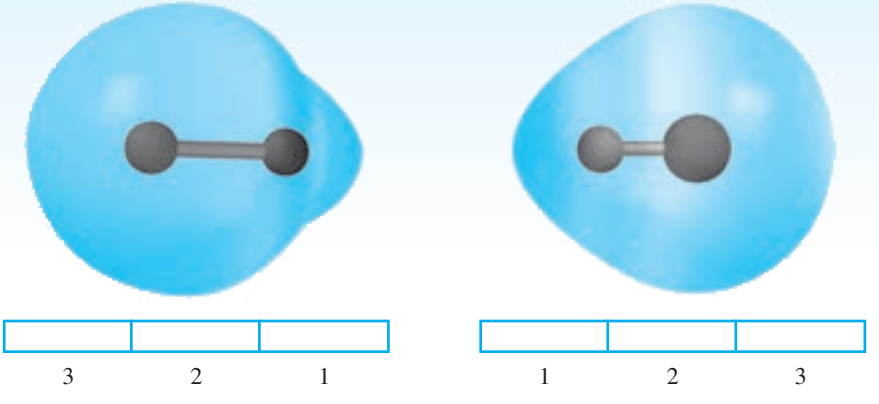


Un enlace entre átomos idénticos no contribuye al número de oxidación de esos átomos porque el par de electrones del enlace está *igualmente* compartido. Como el H tiene un número de oxidación de $+1$, cada átomo de O tiene un número de oxidación de -1.

¿Queda claro por qué el flúor siempre tiene un número de oxidación de -1? Es el elemento más electronegativo conocido y *siempre* forma un enlace sencillo en sus compuestos. Por tanto, siempre llevará una carga de -1 suponiendo una transferencia completa del electrón.

Revisión de conceptos

Identifique los mapas de potencial electrostático mostrados aquí con HCl y LiH. En ambos diagramas, el átomo del H está a la izquierda.



7.6 Escritura de las estructuras de Lewis

Aunque la regla del octeto y las estructuras de Lewis no dan una visión completa del enlace covalente, son de gran utilidad para representar los enlaces en muchos compuestos y explicar las propiedades y reacciones de las moléculas. Por esta razón, es conveniente practicar la escritura de las estructuras de Lewis de los compuestos. Los pasos básicos son los siguientes:

1. Escriba la estructura fundamental del compuesto mediante símbolos químicos para mostrar qué átomos están unidos entre sí. Para compuestos sencillos, esto es relativamente fácil. Para compuestos complejos debemos tener más información o hacer predicciones

razonables. En general, el átomo menos electronegativo ocupa la posición central. El hidrógeno y el flúor suelen ocupar las posiciones terminales en las estructuras de Lewis.

2. Cuente el número total de electrones de valencia presentes y, si fuera necesario, consulte la figura 7.1. En los aniones poliatómicos, sume el número total de cargas negativas. (Por ejemplo, en el ion CO_3^{2-} añadimos dos electrones porque la carga $2-$ indica que hay dos electrones adicionales, además de los que aportan los átomos.) En los cationes poliatómicos restamos el número de cargas positivas del total. (Así, para el NH_4^+ restamos un electrón porque la carga $+1$ indica la pérdida de un electrón del grupo de los átomos.)
3. Dibuje un enlace covalente sencillo entre el átomo central y cada uno de los átomos que lo rodean. Complete los octetos de los átomos enlazados al átomo central. (Tenga presente que la capa de valencia del átomo de hidrógeno se completa con sólo dos electrones.) Los electrones pertenecientes al átomo central o a los átomos que lo rodean deben quedar representados como pares libres si no participan en el enlace. El número total de electrones empleados es el que se determinó en el paso 2.
4. Después de terminar los pasos 1-3, si el átomo central tiene menos de ocho electrones, trate de formar enlaces dobles o triples entre el átomo central y los átomos que lo rodean, utilizando los pares libres de los átomos circundantes para completar el octeto del átomo central.

El hidrógeno sigue una "regla del dueto" cuando se dibujan las estructuras de Lewis.

Los ejemplos 7.3, 7.4 y 7.5 muestran el procedimiento de cuatro pasos para escribir las estructuras de Lewis de un compuesto y de un ion.

EJEMPLO 7.3

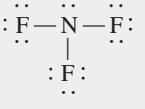
Escriba la estructura de Lewis del trifluoruro de nitrógeno (NF_3), donde los tres átomos de F están enlazados al átomo de N.

Solución Seguimos el procedimiento anterior para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: El átomo de N es menos electronegativo que el F, así que la estructura básica del NF_3 es:

Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas del N y F son $2s^2 2p^3$ y $2s^2 2p^5$, respectivamente. Así es que hay $5 + (3 \times 7)$, o 26, electrones de valencia para el NF_3.

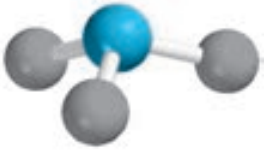
Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre el N y cada F y completamos los octetos para los átomos de F. Los dos electrones que restan los colocamos en el N:



Debido a que la estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos, no es necesario el paso 4.

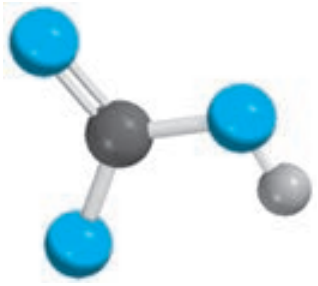
Verificación Cuente los electrones de valencia en el NF_3 (en los enlaces y en los pares libres). El resultado es 26, el mismo número de electrones de valencia en los tres átomos de F ($3 \times 7 = 21$) y en un átomo de N (5).

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el disulfuro de carbono (CS_2).



El NF_3 es un gas incoloro, inodoro e inerte.

Problema similar: 7.45.



HNO_3 es un electrolito fuerte

EJEMPLO 7.4

Escriba la estructura de Lewis para el ácido nítrico (HNO_3), donde los tres átomos de O están enlazados al átomo central de N y el átomo de H que se ioniza se enlaza con uno de los átomos de O.

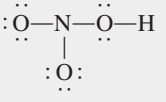
Solución Seguimos el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: La estructura básica del HNO_3 es

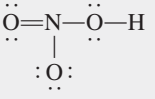
$$\begin{array}{cccc} & & \mathrm{O} & \\ \mathrm{O} & \mathrm{N} & \mathrm{O} & \mathrm{H} \end{array}$$

Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de N, O y H son: $2s^2 2p^3$, $2s^2 2p^4$ y $1s^1$, respectivamente, de modo que hay $5 + (3 \times 6) + 1$, o 24 electrones de valencia que se deben tomar en cuenta en el HNO_3.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre el N y cada uno de los tres átomos de O y entre uno de estos átomos y el átomo de H. En seguida lo llenamos con los electrones necesarios para satisfacer la regla del octeto para los átomos de O:



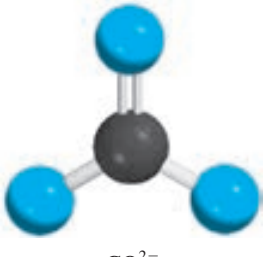
Paso 4: Observamos que esta estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos de O pero no para el átomo N, que sólo tiene seis electrones. Por tanto, movemos un par libre de electrones de uno de los átomos de O de los extremos para formar otro enlace con el N. Así, la regla del octeto también se cumple para este átomo:



Verificación Debe asegurarse de que todos los átomos (excepto el H) cumplan con la regla del octeto. Cuente los electrones de valencia en el HNO_3 (en los enlaces y en los pares libres). El resultado es 24, el mismo que el número total de electrones de valencia de tres átomos de O ($3 \times 6 = 18$), un átomo de N (5) y un átomo H (1).

Problema similar: 7.45.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el ácido fórmico (HCOOH).



CO_3^{2-}

EJEMPLO 7.5

Escriba la estructura de Lewis para el ion carbonato (CO_3^{2-}).

Solución Seguimos el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis y observamos que éste es un anión con dos cargas negativas.

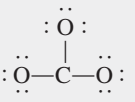
Paso 1: Podemos deducir la estructura básica del ion carbonato ya que sabemos que el C es menos electronegativo que el O. Por tanto, es más probable que ocupe la posición central, como sigue:

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{O} & \\ \mathrm{O} & \mathrm{C} & \mathrm{O} \end{array}$$

(*continúa*)

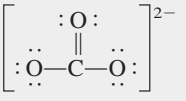
Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de C y O son $2s^2 2p^2$ y $2s^2 2p^4$, respectivamente, y el ion en sí tiene dos cargas negativas. Entonces, el número total de electrones es $4 + (3 \times 6) + 2$, o 24.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre el C y cada O y se cumple con la regla del octeto para los átomos de O:



Esta estructura muestra los 24 electrones.

Paso 4: La regla del octeto se satisface para los átomos de O, mas no para el átomo de C. Por tanto, debemos mover un par libre de uno de los átomos de O para formar otro enlace con C. Así, la regla del octeto también se satisface para el átomo de C:



Utilizamos los corchetes para indicar que la carga –2 se encuentra en la molécula completa.

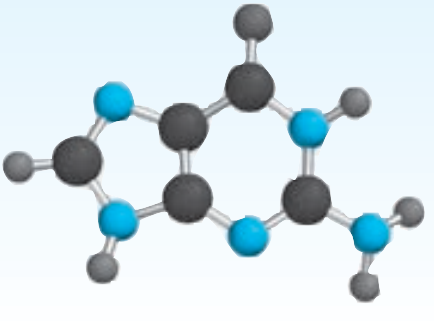
Verificación Asegúrese de que todos los átomos satisfagan la regla del octeto. Cuente los electrones de valencia del CO_3^{2-} (en enlaces químicos y en pares libres). El resultado es 24, el mismo que el número total de electrones de valencia de tres átomos de O ($3 \times 6 = 18$), un átomo de C (4), y dos cargas negativas (2).

Problema similar: 7.44.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el ion nitrito (NO_2^-).

Revisión de conceptos

El modelo molecular mostrado aquí representa la guanina, un componente molecular del ADN. En este modelo se presentan únicamente las conexiones entre los átomos. Dibuje una estructura de Lewis completa de la molécula que muestre todos los enlaces múltiples y pares libres.



7.7 Carga formal y estructura de Lewis

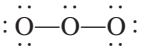
Cuando se compara el número de electrones de un átomo aislado con los electrones asociados al mismo átomo en una estructura de Lewis, podemos determinar la distribución electrónica en la molécula y dibujar la estructura de Lewis más probable. El procedimiento para contar los electrones es como sigue: en un átomo aislado, el número de electrones asociados es simplemente el número de electrones de valencia. (Como siempre, no necesitamos considerar los electrones internos.) En una molécula, los electrones asociados a un átomo son sus pares libres

más los electrones del par o los pares de enlace entre ese átomo y otro átomo o átomos. Sin embargo, como los electrones se comparten en un enlace, los electrones del par enlazante se deben dividir equitativamente entre los átomos que forman el enlace. La *diferencia de carga eléctrica entre los electrones de valencia de un átomo aislado y el número de electrones asignados a ese átomo en una estructura de Lewis* es la ***carga formal*** del átomo.

Para asignar el número de electrones a un átomo en una estructura de Lewis procedemos de la siguiente forma:

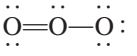
- Todos los electrones no enlazantes del átomo se asignan al átomo.
- Rompemos los enlaces entre el átomo y los otros átomos y asignamos la mitad de los electrones enlazantes al átomo.

El concepto de carga formal lo mostramos con la molécula de ozono (O_3). Siguiendo los pasos que usamos en los ejemplos 7.3 y 7.4, dibujamos la estructura básica del O_3 y en seguida agregamos enlaces y electrones para satisfacer la regla del octeto para los dos átomos de los extremos:



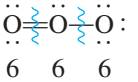
Ozono líquido por debajo de su punto de ebullición (–111.3°C). El ozono es un gas tóxico color ligeramente azul y de olor acre.

Observe que aunque utilizamos todos los electrones disponibles, la regla del octeto no se cumplió para el átomo central. Para resolver esto, convertimos un par libre de uno de los átomos terminales en un segundo enlace entre ese átomo y el átomo central, como sigue:



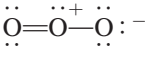
Asigne la mitad de los electrones enlazantes a cada átomo.

Ahora se puede calcular la carga formal de cada átomo del O_3 mediante el siguiente esquema:



e^- asignados al átomo	6	6	6
de valencia e^-	6	5	7
Diferencia (carga formal)	0	+1	−1

donde las líneas onduladas denotan la ruptura de los enlaces. Observe que la ruptura de un enlace sencillo da como resultado la transferencia de un electrón, la ruptura de un enlace doble produce la transferencia de dos electrones a cada uno de los átomos enlazados, y así sucesivamente. Así, las cargas formales de los átomos en O_3 son



Para una sola carga positiva o negativa omitimos el número 1.

Las siguientes reglas son útiles para escribir las cargas formales:

En la determinación de las cargas formales, los átomos en la molécula (o ion) tienen más electrones que sus electrones de valencia (carga formal negativa), o los átomos tienen menos electrones que sus electrones de valencia (carga formal positiva).

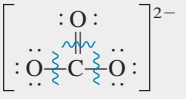
1. En las moléculas, la suma de las cargas formales debe ser cero porque las moléculas son especies eléctricamente neutras. (Esta regla se aplica, por ejemplo, para la molécula de O_3.)
2. En los cationes, la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga positiva. En los aniones la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga negativa.

Observe que las cargas formales nos ayudan a conservar la pista de los electrones de valencia y conseguir una imagen cualitativa de la distribución de carga en una molécula. No debemos de interpretar las cargas formales como transferencia real y completa de electrones. En la molécula de O_3, por ejemplo, los estudios experimentales muestran que el átomo central de O tiene una carga parcial positiva en tanto que los átomos terminales tienen una carga parcial negativa, sin embargo, no hay evidencia de que haya una transferencia completa de electrones de un átomo al otro.

EJEMPLO 7.6

Escriba las cargas formales en el ion carbonato.

Estrategia La estructura de Lewis del ion carbonato se desarrolló en el ejemplo 7.5:



Las cargas formales de los átomos se calculan mediante el procedimiento descrito.

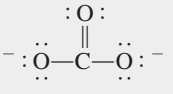
Solución Restamos el número de electrones no enlazantes y la mitad de los electrones de enlace a los electrones de valencia de cada átomo.

El átomo de C: El átomo de C tiene cuatro electrones de valencia y no hay electrones no enlazantes en el átomo en la estructura de Lewis. La ruptura del enlace doble y de dos enlaces sencillos produce la transferencia de cuatro electrones al átomo de C. Así, la carga formal es $4 - 4 = 0$.

El átomo de O en C═O: El átomo de O tiene seis electrones de valencia y hay cuatro electrones no enlazantes en el átomo. La ruptura del enlace doble da como resultado la transferencia de dos electrones al átomo de O. Aquí la carga formal es $6 - 4 - 2 = 0$.

El átomo de O en C—O: Este átomo tiene seis electrones no enlazantes y la ruptura del único enlace le transfiere otro electrón. Así, la carga formal es $6 - 6 - 1 = -1$.

Por tanto, la estructura de Lewis para CO_3^{2-} con cargas formales es:



Verificación Observe que la suma de las cargas formales es -2, la misma que la carga en el ion carbonato.

Problema similar: 7.46.

Ejercicio de práctica Escriba las cargas formales para el ion nitrito (NO_2^-).

Algunas veces, una especie dada puede tener más de una estructura de Lewis. En ese caso seleccionamos la más adecuada a partir de las cargas formales y las siguientes reglas:

- Para moléculas neutras es preferible la estructura de Lewis que no tenga cargas formales en vez de aquella en la que haya cargas formales.
- Son menos probables las estructuras de Lewis con cargas formales grandes ($+2$, $+3$ y/o -2, -3 o más) que las que tienen cargas formales pequeñas.
- Cuando existen varias estructuras de Lewis con la misma distribución de cargas formales, la estructura más razonable es la que lleve las cargas formales negativas en los átomos más electronegativos.

El ejemplo 7.7 muestra la utilidad de las cargas formales para facilitar la elección de la estructura de Lewis correcta para una molécula.

EJEMPLO 7.7

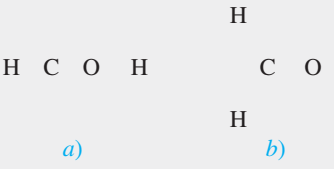
El formaldehído (CH_2O) es un líquido de olor desagradable, que tradicionalmente se ha utilizado para preservar animales de laboratorio. Dibuje la estructura de Lewis más probable para este compuesto.

(*continúa*)

CH_2O

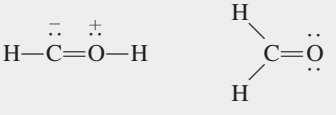
Estrategia Una estructura de Lewis probable debe satisfacer la regla del octeto para todos los elementos, con excepción del H, y sus cargas formales (si es que las hay) deben estar distribuidas de acuerdo con los lineamientos de la electronegatividad.

Solución Las dos posibles estructuras básicas son



a) *b*)

Primero dibujamos las estructuras de Lewis para cada una de estas posibilidades:



a) *b*)

Para mostrar las cargas formales, seguimos el procedimiento del ejemplo 7.6. En *a*) el átomo de C tiene un total de cinco electrones (un par libre más tres electrones de la ruptura de un enlace sencillo y uno doble). Debido a que el C tiene cuatro electrones de valencia, la carga formal en el átomo es $4 - 5 = -1$. El átomo de O tiene un total de cinco electrones (un par libre y tres electrones provenientes de la ruptura de un enlace sencillo y uno doble). Debido a que el O tiene seis electrones de valencia, la carga formal del átomo es $6 - 5 = +1$. En *b*) el átomo de C tiene un total de cuatro electrones de la ruptura de los dos enlaces sencillos y del enlace doble, por lo que su carga formal es $4 - 4 = 0$. El átomo de O tiene un total de seis electrones (dos pares libres y dos electrones de la ruptura del enlace doble). Así, la carga formal en el átomo es $6 - 6 = 0$. Aunque ambas estructuras satisfacen la regla del octeto, *b*) es la estructura más probable debido a que no presenta cargas formales.

Verificación En cada caso asegúrese de que el número total de electrones de valencia sea 12. Sugiera otras dos razones por las cuales la estructura *a*) es la menos probable.

Problema similar: 7.47.

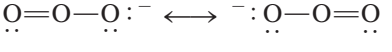
Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis más adecuada para una molécula que contiene un átomo de N, un átomo de C y un átomo de H.

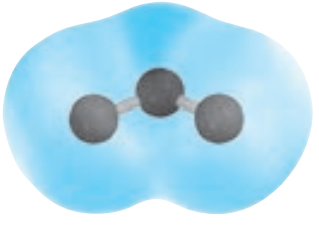
7.8 El concepto de resonancia

Al dibujar la estructura de Lewis del ozono (O_3) satisfacemos la regla del octeto para el átomo central porque colocamos un enlace doble entre este átomo y uno de los dos átomos de O externos. De hecho, el enlace doble lo podemos colocar en cualquier extremo de la molécula, como se muestra en estas dos estructuras de Lewis equivalentes:

Sin embargo, ninguna de estas dos estructuras de Lewis explica las longitudes de enlace conocidas en el O_3.

Esperaríamos que el enlace O—O en el O_3 fuera más largo que el enlace O═O debido a que se sabe que los enlaces dobles son más cortos que los sencillos. No obstante, los resultados experimentales indican que los dos enlaces oxígeno-oxígeno tienen la misma longitud (128 pm). Para resolver esta discrepancia escribimos *ambas* estructuras de Lewis para representar la molécula de ozono:





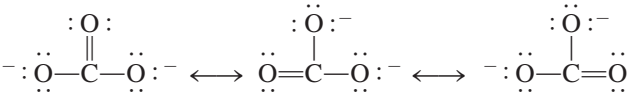
Mapa del potencial electrostático del O_3. La densidad electrónica está distribuida de manera uniforme entre los dos átomos de O de los extremos.

Cada una de estas estructuras se conoce como estructura de resonancia. Una ***estructura de resonancia*** es, por tanto, *una de dos o más estructuras de Lewis para una sola molécula que no se puede representar exactamente con una sola estructura de Lewis*. La doble flecha señala que las estructuras mostradas son estructuras de resonancia.

El término ***resonancia*** ya sugiere que *se utilizan dos o más estructuras de Lewis para representar una molécula particular*. Como el viajero medieval europeo que regresó de África y describió al rinoceronte como una cruza entre un grifón y un unicornio (dos animales familiares pero imaginarios), en forma similar describimos el ozono, una molécula real, en términos de dos estructuras familiares pero que no existen.

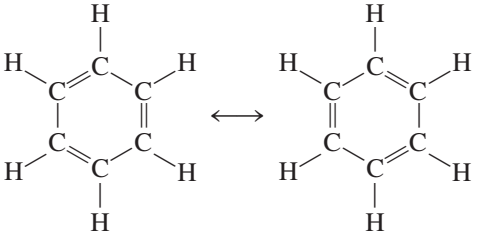
El error más frecuente sobre el concepto de resonancia es creer que una molécula como el ozono cambia rápido de una a otra estructura. Recuerde que *ninguna* de las estructuras de resonancia representa realmente a la molécula, ésta tiene su propia estructura estable única. La "resonancia" es una invención humana, diseñada para indicar las limitaciones de estos sencillos modelos de enlace. Siguiendo con la analogía recién descrita, un rinoceronte es una criatura distinta, ¡no una oscilación entre un grifón y un unicornio míticos!

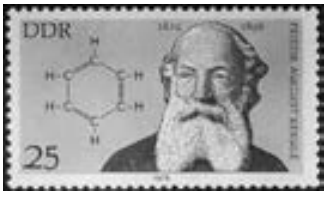
El ion carbonato proporciona otro ejemplo de resonancia:



De acuerdo con la evidencia experimental, todos los enlaces carbono-oxígeno en el CO_3^{2-} son equivalentes. Por tanto, las propiedades del ion carbonato se explican mejor tomando sus estructuras de resonancia en forma conjunta.

El concepto de resonancia se aplica igualmente bien a sistemas orgánicos. Un ejemplo conocido es la molécula de benceno (C_6H_6):

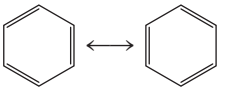




La estructura hexagonal del benceno fue propuesta por primera vez por el químico alemán August Kekulé (1829-1896).

Si una de estas estructuras de resonancia pudiera corresponder a la estructura real del benceno, habría dos longitudes de enlace diferentes entre los átomos de C adyacentes: una sería característica de un enlace sencillo y la otra tendría la longitud de un enlace doble. De hecho, la longitud entre todos los átomos de C adyacentes en el benceno es de 140 pm, un valor que está entre la longitud de un enlace C—C (154 pm) y de un enlace C═C (133 pm).

Una forma más simple de dibujar la estructura de la molécula de benceno y de otros compuestos que contienen el "anillo benceno" es exponer sólo el esqueleto y no los átomos de carbono e hidrógeno. Con esta convención, las estructuras de resonancia quedarán representadas por



Observe que se han omitido los átomos de C en los vértices del hexágono y todos los átomos de H, aunque se sobreentiende que existen. Sólo se muestran los enlaces entre los átomos de C.

Es importante recordar esta regla al dibujar estructuras de resonancia: las posiciones de los electrones, pero no las de los átomos, se pueden redistribuir en estructuras de resonancia distintas. En otras palabras, los mismos átomos deben estar enlazados entre sí en todas las estructuras de resonancia de una especie dada.

Hasta ahora, las estructuras de resonancia mostradas en los ejemplos contribuyen por igual a la estructura real de las moléculas y del ion. Esto no siempre sucede, como veremos en el ejemplo 7.8.

EJEMPLO 7.8

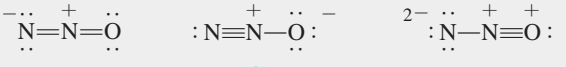
Dibuje tres estructuras de resonancia para la molécula de óxido nitroso, N_2O (su disposición atómica es NNO). Indique las cargas formales. Clasifique las estructuras por su importancia relativa con respecto a las propiedades de la molécula.

Estrategia La estructura básica del N_2O es

N N O

Seguimos el procedimiento usado para dibujar las estructuras de Lewis y calcular las cargas formales en los ejemplos 7.5 y 7.6.

Solución Las tres estructuras de resonancia son



a) *b*) *c*)

Estructuras de resonancia con cargas formales mayores que +2 o −2 suelen considerarse muy improbables y pueden descartarse.

Observamos que las tres estructuras exhiben cargas formales. La estructura *b*) es la más importante debido a que la carga negativa está en el átomo de oxígeno más electronegativo. La estructura *c*) es la menos importante debido a que tiene una separación mayor de cargas formales. También, la carga positiva está en el átomo de oxígeno más electronegativo.

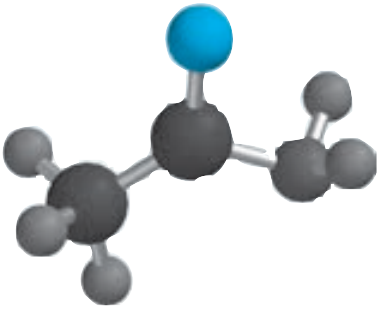
Verificación Asegúrese de que no hay cambio en las posiciones y estructuras de los átomos. Debido a que N tiene cinco electrones de valencia y O tiene seis electrones de valencia, el número total de los electrones de valencia es $5 \times 2 + 6 = 16$. La suma de cargas formales es cero en cada estructura.

Problemas similares: 7.51, 7.56.

Ejercicio de práctica Dibuje tres estructuras de resonancia para el ion tiocianato, SCN^-. Clasifique las estructuras en orden de importancia decreciente.

Revisión de conceptos

El modelo molecular aquí mostrado representa la acetamida, que se usa como disolvente orgánico. En este modelo sólo se muestran las conexiones entre los átomos. Dibuje dos estructuras de resonancia para la molécula y muestre las posiciones de los enlaces múltiples y cargas formales.



7.9 Excepciones a la regla del octeto

Como se mencionó antes, la regla del octeto se aplica principalmente a los elementos del segundo periodo. Las excepciones a la regla del octeto caen en tres categorías que se distinguen por un octeto incompleto, un número impar de electrones o más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central.

El octeto incompleto

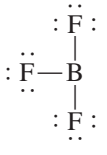
El berilio, a diferencia de los demás elementos del grupo 2A, forma principalmente compuestos covalentes, de los cuales el BeH_2 es un ejemplo.

En algunos compuestos, el número de electrones que rodean al átomo central de una molécula estable es inferior a ocho. Considere, por ejemplo, el berilio, un elemento del grupo 2A (y del segundo periodo). La configuración electrónica del berilio es $1s^2 2s^2$; tiene dos electrones de valencia en el orbital $2s$. En fase gaseosa, el hidruro de berilio (BeH_2) existe como moléculas discretas. La estructura de Lewis del BeH_2 es

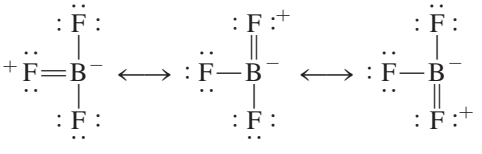
$$H — Be — H$$

Como se observa, sólo cuatro electrones rodean al átomo de Be y no hay forma de satisfacer la regla del octeto para el berilio en esta molécula.

Los elementos del grupo 3A, en particular el boro y el aluminio, también tienden a formar compuestos cuyos átomos se rodean de menos de ocho electrones. Tomemos el boro como ejemplo. En virtud de que su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^1$, tiene en total tres electrones de valencia. El boro reacciona con los halógenos y forma un tipo de compuestos que tienen la fórmula general BX_3, donde X es un átomo de halógeno. Así, en el trifluoruro de boro sólo seis electrones rodean al átomo de boro:

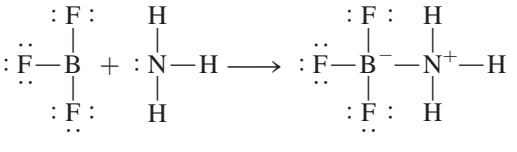


Las siguientes estructuras de resonancia contienen un enlace doble entre B y F y satisfacen la regla del octeto para el boro:

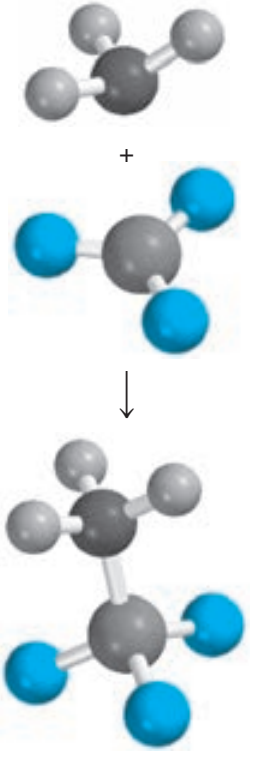


El hecho de que la longitud de enlace B—F en el BF_3 (130.9 pm) sea más corta que la de un enlace sencillo (137.3 pm) favorece a las estructuras de resonancia, aunque cada una tenga la carga formal negativa sobre el átomo de B y la carga formal positiva en el átomo de F más electronegativo.

Aunque el trifluoruro de boro es estable reacciona rápidamente con amoniaco. Esta reacción se representa mejor con estructuras de Lewis en las que el boro tiene sólo seis electrones de valencia alrededor:



Al parecer, las propiedades del BF_3 se explican mejor por las cuatro estructuras de resonancia.

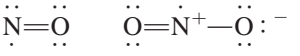


$NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N{-}BF_3$

El enlace B—N en el compuesto $H_3N—FB_3$ es diferente de los enlaces covalentes presentados hasta ahora porque el átomo de N aporta los dos electrones. Este tipo de enlace se denomina ***enlace covalente coordinado*** (también conocido como *enlace dativo*), y se define como un *enlace covalente en el que uno de los átomos cede los dos electrones*. Aunque las propiedades de un enlace covalente coordinado son parecidas a las de un enlace covalente normal (dado que todos los electrones son iguales, sin importar su origen), la distinción es útil para hacer un seguimiento de los electrones de valencia y asignar cargas formales.

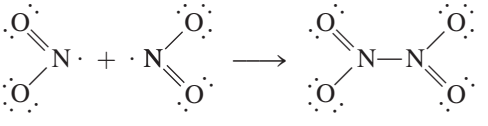
Moléculas con número impar de electrones

Algunas moléculas contienen un número *impar* de electrones. Entre ellas se encuentra el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2):

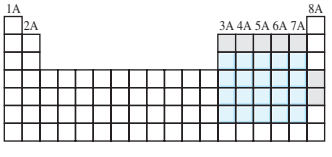


Puesto que requerimos un número par de electrones para completar ocho, la regla del octeto no puede cumplirse para todos los átomos en cualquiera de estas moléculas.

Las moléculas con número impar de electrones algunas veces se denominan *radicales*. Muchos radicales son altamente reactivos. La razón es que el electrón desapareado tiende a formar un enlace covalente con un electrón desapareado de otra molécula. Por ejemplo, cuando dos moléculas de dióxido de nitrógeno chocan, forman tetróxido de dinitrógeno en el cual la regla del octeto se satisface para los átomos de N y de O.

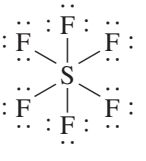


El octeto expandido

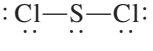


Negro: los elementos del segundo periodo no pueden tener un octeto expandido. En color: los elementos del tercer periodo y los que les siguen pueden tener un octeto expandido. Los gases nobles por lo general sólo tienen un octeto expandido.

Los átomos de los elementos del segundo periodo no tienen más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central, pero los átomos de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica en adelante forman algunos compuestos en los que hay más de ocho electrones alrededor del átomo central. Además de los orbitales 3*s* y 3*p*, los elementos del tercer periodo también tienen orbitales 3*d* que pueden formar enlaces. Estos orbitales permiten que un átomo forme un *octeto expandido*. Entre los compuestos que poseen este tipo de octeto se encuentra el hexafluoruro de azufre, un compuesto muy estable. La configuración electrónica del azufre es $[Ne]3s^23p^4$. En el SF_6, cada uno de los seis electrones de valencia del azufre forma un enlace covalente con un átomo de flúor, de tal forma que hay doce electrones alrededor del átomo central de azufre:



En el capítulo 8 veremos que estos doce electrones, o seis pares de enlace, se acomodan en seis orbitales provenientes de un orbital 3*s*, tres 3*p* y dos de los cinco orbitales 3*d*. El azufre también forma muchos compuestos en los que se cumple la regla del octeto. Por ejemplo, en el dicloruro de azufre, el S está rodeado por sólo ocho electrones:



El dicloruro de azufre es un líquido tóxico, de olor pestilente y de color rojo cereza (punto de ebullición: 59°C).

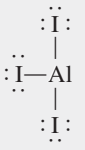
Los ejemplos 7.9-7.11 se refieren a compuestos que no siguen la regla del octeto.

EJEMPLO 7.9

Dibuje la estructura de Lewis para el triyoduro de aluminio (AlI_3).

Estrategia Seguimos los procedimientos que se emplearon en los ejemplos 7.5 y 7.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del Al y del I son $3s^2 3p^1$ y $5s^2 5p^5$, respectivamente. El número total de electrones de valencia es $3 + (3 \times 7)$ o 24. Como el Al es menos electronegativo que el I, ocupa la posición central y forma tres enlaces covalentes con los átomos de I como sigue:



Observe que no hay cargas formales en los átomos de Al y de I.

Verificación A pesar de que la regla del octeto se satisface para los átomos de I, sólo hay seis electrones de valencia alrededor del átomo de Al. Así, AlI_3 es un ejemplo de octeto incompleto.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis para el BeF_2.

El AlI_3 tiene tendencia a dimerizarse o a formar dos unidades, como Al_2I_6.

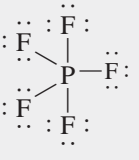
Problema similar: 7.62.

EJEMPLO 7.10

Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de fósforo (PF_5), donde los cinco átomos de F están enlazados al átomo central de P.

Estrategia Observe que el P es un elemento del tercer periodo. Seguimos el procedimiento de los ejemplos 7.5 y 7.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del P y el F son $3s^2 3p^3$ y $2s^2 2p^5$, respectivamente, de modo que el número total de electrones de valencia es $5 + (5 \times 7)$, o 40. El fósforo es, igual que el azufre, un elemento del tercer periodo y en consecuencia puede tener un octeto expandido. La estructura de Lewis del PF_5 es:



Observe que no hay cargas formales en los átomos de P y F.

Verificación Aunque la regla del octeto se cumple para los átomos de F, hay 10 electrones de valencia alrededor del átomo de P, lo que da lugar a un octeto expandido.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

El PF_5 es un compuesto gaseoso reactivo.

Problema similar: 7.64.

EJEMPLO 7.11

Dibuje una estructura de Lewis para el ion sulfato (SO_4^{2-}), donde los cuatro átomos de O estén enlazados al átomo central de S.

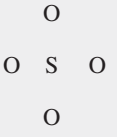
(*continúa*)

SO_4^{2-}

Estrategia Recuerde que el S es un elemento del tercer periodo. Seguimos el procedimiento de los ejemplos 7.5 y 7.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

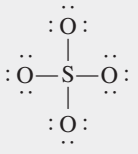
Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del S y el O son $3s^2 3p^4$ y $2s^2 2p^4$, respectivamente.

Paso 1: La estructura básica del (SO_4^{2-}) es:

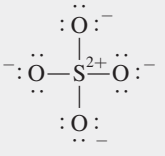


Paso 2: Tanto el O como el S son elementos del grupo 6A, de modo que cada uno tiene seis electrones de valencia. Incluyendo las dos cargas negativas, en el SO_4^{2-} debe haber un total de $6 + (4 \times 6)$ o 32 electrones de valencia.

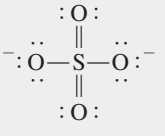
Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre todos los átomos enlazados:



En seguida escribimos las cargas formales en los átomos de S y O:



Verificación Una de las otras seis estructuras equivalentes para el SO_4^{2-} es:



El S tiene un octeto expandido en esta estructura, y se considera la más aceptable porque tiene menos cargas formales. Sin embargo, los detallados cálculos teóricos demuestran que la estructura más probable es la que satisface la regla del octeto, aunque estén más separadas las cargas formales. Para los elementos del tercer periodo en adelante, la regla general dicta que una estructura de resonancia que sigue la regla del octeto sea preferible en lugar de una que tenga octeto expandido aunque lleve menos cargas formales.

Problema similar: 7.79.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis del ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Una observación final acerca del octeto expandido: cuando se dibujan las estructuras de Lewis de compuestos que contienen un átomo central del tercer periodo y sucesivos, algunas veces se presenta el caso de que se satisface la regla del octeto para todos los átomos pero sigue habiendo electrones de valencia que faltan por ubicarse. En tales casos, los electrones restantes deben colocarse como pares libres en el átomo central. El ejemplo 7.12 muestra este método.

QUÍMICA *en acción*

Sólo diga NO

El óxido nítrico (NO), el óxido de nitrógeno más sencillo, es una molécula con número impar de electrones, y por tanto es paramagnética. El NO es un gas incoloro (punto de ebullición de –152°C) que puede prepararse en el laboratorio haciendo reaccionar nitrito de sodio ($NaNO_2$) con un agente reductor como el Fe^{2+} en un medio ácido.

$$NO_2^-(ac) + Fe^{2+}(ac) + 2H^+(ac) \longrightarrow NO(g) + Fe^{3+}(ac) + H_2O(l)$$

Entre las fuentes ambientales del óxido nítrico se encuentran la ignición de combustibles fósiles que contienen compuestos de nitrógeno y la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno en el interior de un motor de automóvil a altas temperaturas

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Los relámpagos también contribuyen a la concentración atmosférica del NO. El óxido nítrico expuesto al aire forma con rapidez un gas color café de dióxido de nitrógeno:

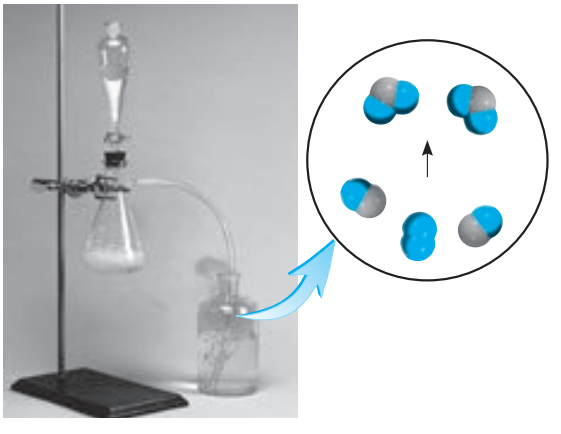
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

El dióxido de nitrógeno es un componente principal de la contaminación atmosférica.

Hace aproximadamente 30 años, mientras estudiaban la relajación muscular, algunos científicos descubrieron que nuestro cuerpo produce óxido nítrico para usarlo como neurotransmisor. (Un *neurotransmisor* es una pequeña molécula que sirve para facilitar la comunicación entre las células.) Desde entonces, se ha detectado en al menos una docena de tipos celulares en varias partes del organismo. Las células del cerebro, el hígado, el páncreas, el tracto gastrointestinal y los vasos sanguíneos pueden sintetizar óxido nítrico. Esta molécula también funciona como una toxina celular para matar bacterias dañinas. Y eso no es todo: en 1996 se informó que el NO se une a la hemoglobina, la proteína transportadora de oxígeno en la sangre. Sin duda, también ayuda a regular la presión sanguínea.

El descubrimiento de la función biológica del óxido nítrico ha hecho posible que se comprenda la forma de acción de la nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) como fármaco. Durante muchos años se habían prescrito tabletas de nitroglicerina para los pacientes enfermos del corazón para aliviar el dolor (*angina de pecho*) ocasionado por una breve interrupción del flujo sanguíneo al corazón, aunque su forma de acción aún no se conocía por completo. Ahora sabemos que la nitroglicerina produce óxido nítrico, el cual provoca que los músculos se relajen y permite que las arterias se dilaten. En relación con este aspecto, es interesante observar que Alfred Nobel, el inventor de la dinamita (una mezcla de nitroglicerina y arcilla, que estabiliza el explosivo antes de usarse), fundador de los premios que llevan su nombre, padecía un problema cardiaco; no obstante, rechazó la recomendación de su médico de ingerir una pequeña cantidad de nitroglicerina para aliviar el dolor.

La idea de que el NO se comporta como una molécula mensajera es muy razonable. El óxido nítrico es una molécula pequeña y por tanto se puede difundir rápidamente entre las células. Se trata de una molécula estable, pero bajo ciertas circunstancias es altamente reactiva, lo cual explica su función protectora. La enzima que provoca la relajación muscular contiene hierro por el cual el óxido nítrico tiene una afinidad alta. El enlace del NO con el hierro es lo que activa a la enzima. Sin embargo, en las células, donde por lo general las moléculas biológicas son moléculas muy grandes, los efectos globales de una de las moléculas más pequeñas que se conocen no tienen precedentes.



El óxido nítrico es un gas incoloro que se produce mediante la acción de Fe^{2+} en una disolución ácida de nitrito de sodio. El gas se burbujea en agua y de inmediato reacciona con el oxígeno para formar NO_2, gas color café cuando se expone al aire.

EJEMPLO 7.12

Dibuje una estructura de Lewis del compuesto de un gas noble, el tetrafluoruro de xenón (XeF_4) en el cual todos los átomos de F están enlazados con el átomo central de Xe.

(*continúa*)

XeF_4

Estrategia Observe que el Xe es un elemento del quinto periodo. Para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales seguiremos el procedimiento de los ejemplos 7.5 y 7.6.

Solución *Paso 1*: La estructura básica de XeF_4 es

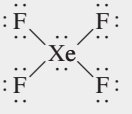
F F

Xe

F F

Paso 2: Las configuraciones electrónicas del nivel externo de Xe y F son $5s^25p^6$ y $2s^22p^5$, respectivamente y, por tanto, el número total de electrones de valencia es $8 + (4 \times 7)$ o 36.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre todos los átomos enlazados. La regla del octeto se satisface para los átomos de F, cada uno de los cuales tiene tres pares libres. La suma de los pares electrónicos libres de los cuatro átomos de F (4×6) y de los cuatro pares enlazantes (4×2) es 32. Por tanto, los cuatro electrones restantes se muestran como dos pares libres en el átomo de Xe:



Podemos ver que el átomo de Xe tiene un octeto expandido. No hay cargas formales en los átomos de Xe y F.

Problema similar: 7.63.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis del tetrafluoruro de azufre (SF_4).

Resumen de conceptos

1. Los símbolos de puntos de Lewis representan el número de electrones de valencia que posee un átomo de un elemento dado. Estos símbolos se usan principalmente para los elementos representativos.
2. Los elementos que tienden a formar compuestos iónicos tienen valores bajos de energías de ionizacion (como los metales alcalinos y alcalinotérreos, que forman cationes) o afinidades electrónicas elevadas (como los halógenos y el oxígeno, que forman aniones).
3. Un enlace iónico es el producto de las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones positivos y negativos. Un compuesto iónico se compone de una red grande de iones donde están balanceadas las cargas negativas y las positivas. En la estructura de un compuesto iónico sólido es máxima la fuerza de atracción neta entre los iones.
4. La energía reticular es una medida de la estabilidad de un sólido iónico. Se calcula por medio del ciclo de Born-Haber, que se basa en la ley de Hess.
5. En un enlace covalente, dos átomos comparten dos electrones (un par). En los enlaces covalentes múltiples, dos átomos comparten dos o tres pares de electrones. Algunos átomos unidos por enlaces covalentes también tienen pares libres, es decir, pares de electrones de valencia que no participan en los enlaces. La distribución de los electrones de enlace y los pares libres alrededor de los átomos de una molécula se representa por medio de la estructura de Lewis.
6. La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para atraer electrones en un enlace químico.
7. La regla del octeto predice que los átomos forman suficientes enlaces covalentes para rodearse de ocho electrones cada uno. Cuando un átomo unido por enlaces covalentes cede dos electrones al enlace, la estructura de Lewis puede incluir la carga formal de cada átomo como un recurso para seguir el rastro de los electrones de valencia. Existen excepciones para la regla del octeto, en particular para los compuestos covalentes de berilio, para los elementos del grupo 3A y para los elementos del tercer periodo y subsecuentes de la tabla periódica.
8. Para algunas moléculas o iones poliatómicos existen dos o más estructuras de Lewis con la misma estructura básica que satisfacen la regla del octeto y son químicamente aceptables. El conjunto de todas esas estructuras de resonancia representa con más exactitud a la molécula o al ion que una sola estructura de Lewis.

Términos básicos

Carga formal, p. 236
Ciclo de Born-Haber, p. 221
Compuesto covalente, p. 226
Electronegatividad, p. 229
Enlace covalente, p. 226
Enlace covalente coordinado, p. 242
Enlace covalente polar, p. 229
Enlace doble, p. 227
Enlace iónico, p. 219
Enlace múltiple, p. 227
Enlace sencillo, p. 227
Enlace triple, p. 227
Estructura de Lewis, p. 227
Estructura de resonancia, p. 239
Ley de Coulomb, p. 221
Longitud de enlace, p. 228
Par libre, p. 226
Regla del octeto, p. 227
Resonancia, p. 239
Símbolo de puntos de Lewis, p. 218

Desarrollo de competencias

Símbolos de puntos de Lewis

Preguntas de repaso

7.1 ¿Qué es un símbolo de puntos de Lewis? ¿A qué elementos se aplica principalmente?

7.2 Utilice el segundo miembro de los grupos 1A al 7A de la tabla periódica para mostrar que el número de electrones de valencia de un átomo de un elemento corresponde al número de grupo al que pertenece.

7.3 Sin tomar en cuenta la figura 7.1 escriba los símbolos de puntos de Lewis para los átomos de los siguientes elementos: *a*) Be, *b*) K, *c*) Ca, *d*) Ga, *e*) O, *f*) Br, *g*) N, *h*) I, *i*) As, *j*) F.

7.4 Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones: *a*) Li^+, *b*) Cl^-, *c*) S^{2-}, *d*) Sr^{2+}, *e*) N^{3-}.

7.5 Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones y átomos: *a*) I, *b*) I^-, *c*) S, *d*) S^{2-}, *e*) P, *f*) P^{3-}, *g*) Na, *h*) Na^+, *i*) Mg, *j*) Mg^{2+}, *k*) Al, *l*) Al^{3+}, *m*) Pb, *n*) Pb^{2+}.

El enlace iónico

Preguntas de repaso

7.6 Explique qué es un enlace iónico.

7.7 Explique cómo la energía de ionización y la afinidad electrónica determinan que los elementos se combinen entre sí para formar compuestos iónicos.

7.8 Dé el nombre de cinco metales y cinco no metales que puedan formar compuestos iónicos con facilidad. Escriba las fórmulas y los nombres de los compuestos que se formarían al combinar estos metales y no metales.

7.9 Nombre un compuesto iónico que sólo contenga elementos no metálicos.

7.10 Nombre un compuesto iónico que contenga un catión y un anión poliatómicos (consulte la tabla 2.3).

7.11 Explique por qué los iones con carga mayor que 3 rara vez se encuentran en los compuestos iónicos.

7.12 El término "masa molar" se introdujo en el capítulo 3. ¿Qué ventaja tiene emplear este término cuando estudiamos los compuestos iónicos?

7.13 ¿En cuál de los siguientes estados el NaCl podría conducir electricidad? *a*) sólido, *b*) fundido, *c*) disuelto en agua. Explique sus respuestas.

7.14 El berilio forma un compuesto con cloro que tiene la fórmula empírica $BeCl_2$. ¿Cómo podría determinar si el compuesto es iónico o no? (El compuesto no es soluble en agua.)

Problemas

7.15 Entre un catión A^+ y un anión B^- se forma un enlace iónico. ¿Cómo se alteraría la energía del enlace iónico [vea la ecuación (7.2)] con los siguientes cambios?: *a*) duplicar el radio de A^+, *b*) triplicar la carga de A^+, *c*) duplicar las cargas de A^+ y B^-, *d*) disminuir el radio de A^+ y B^- a la mitad de sus valores originales.

7.16 Dé las fórmulas empíricas y nombres de los compuestos formados a partir de los siguientes pares de iones: *a*) Rb^+ y I^-, *b*) Cs^+ y SO_4^{2-}, *c*) Sr^{2+} y N^{3-}, *d*) Al^{3+} y S^{2-}.

7.17 Con los símbolos de puntos de Lewis muestre la transferencia de electrones entre los siguientes átomos para formar cationes y aniones: *a*) Na y F, *b*) K y S, *c*) Ba y O, y *d*) Al y N.

7.18 Escriba los símbolos de puntos de Lewis de los reactivos y productos de las siguientes reacciones. (Primero balancee las ecuaciones.)

a) $Sr + Se \longrightarrow SrSe$

b) $Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$

c) $Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$

d) $Al + S \longrightarrow Al_2S_3$

7.19 Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre del compuesto: *a*) I y Cl, *b*) Mg y F.

7.20 Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre de cada compuesto: *a*) B y F, *b*) K y Br.

Energía reticular de los compuestos iónicos

Preguntas de repaso

7.21 ¿Qué es la energía reticular y cómo influye en la estabilidad de los compuestos iónicos?

7.22 Explique cómo se puede determinar la energía reticular del compuesto iónico KCl por medio del ciclo de Born-Haber. ¿En qué ley se basa este procedimiento?

7.23 Para cada uno de los siguientes pares de compuestos iónicos indique cuál compuesto tiene la energía reticular más alta: *a*) KCl o MgO, *b*) LiF o LiBr, *c*) Mg_3N_2 o NaCl. Explique su respuesta.

7.24 Compare la estabilidad (en el estado sólido) de los siguientes pares de compuestos: *a*) LiF y LiF_2 (que contiene el ion Li^{2+}), *b*) Cs_2O y CsO (que contiene el ion O^-), *c*) $CaBr_2$ y $CaBr_3$ (que contiene el ion Ca^{3+}).

Problemas

7.25 Utilice el ciclo de Born-Haber descrito en la sección 7.3 para el LiF a fin de calcular la energía reticular de NaCl. [El calor de sublimación del Na es 108 kJ/mol y ΔH_f°(NaCl) $= -411$ kJ/mol. La energía necesaria para disociar $\frac{1}{2}$ mol de Cl_2 en átomos de Cl es de 121.4 kJ.]

7.26 Calcule la energía reticular del cloruro de calcio dado que el calor de sublimación del Ca es de 121 kJ/mol y $\Delta H_f^\circ(CaCl_2) = -795$ kJ/mol. (Para más datos, vea las tablas 6.2 y 6.3.)

El enlace covalente

Preguntas de repaso

7.27 ¿Cuál es la contribución de Lewis para entender el enlace covalente?

7.28 Utilice un ejemplo para ilustrar cada uno de los términos siguientes: pares libres, estructura de Lewis, regla del octeto, longitud de enlace.

7.29 ¿Qué diferencia existe entre un símbolo de puntos de Lewis y una estructura de Lewis?

7.30 ¿Cuántos pares libres existen en los átomos subrayados de los siguientes compuestos? H<u>Br</u>, $H_2\underline{S}$, $\underline{C}H_4$

7.31 Señale los enlaces sencillo, doble y triple en una molécula y dé un ejemplo de cada uno. Para los mismos átomos enlazados, ¿cómo varía la longitud de enlace de un enlace sencillo a uno triple?

7.32 Compare las propiedades de los compuestos iónicos y los compuestos covalentes.

Electronegatividad y tipo de enlace

Preguntas de repaso

7.33 Defina la electronegatividad y explique la diferencia entre ésta y la afinidad electrónica. Describa cómo cambia la electronegatividad de los elementos de acuerdo con su posición en la tabla periódica.

7.34 ¿Qué es un enlace covalente polar? Nombre dos compuestos que tengan uno o más enlaces covalentes polares.

Problemas

7.35 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: enlace litio-flúor en el LiF, enlace potasio-oxígeno en el K_2O, enlace nitrógeno-nitrógeno en el N_2, enlace azufre-oxígeno en el SO_2, enlace cloro-flúor en el ClF_3.

7.36 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: carbono-hidrógeno, flúor-hidrógeno, bromo-hidrógeno, sodio-cloro, potasio-flúor, litio-cloro.

7.37 Cuatro átomos se designan arbitrariamente como D, E, F y G. Sus electronegatividades son: D = 3.8, E = 3.3, F = 2.8 y G = 1.3. Si los átomos de estos elementos forman las moléculas DE, DG, EG y DF, ¿cómo se podrían ordenar estas moléculas de acuerdo con el aumento del carácter de su enlace covalente?

7.38 Enumere los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: cesio-flúor, cloro-cloro, bromo-cloro, silicio-carbono.

7.39 Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes, y justifique sus respuestas: *a*) enlace CC en H_3CCH_3, *b*) enlace KI en KI, *c*) enlace NB en H_3NBCl_3, y *d*) enlace CF en CF_4.

7.40 Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes y justifique sus respuestas: *a*) enlace SiSi en $Cl_3SiSiCl_3$, *b*) enlace SiCl en $Cl_3SiSiCl_3$, *c*) enlace CaF en CaF_2, *d*) enlace NH en NH_3.

Estructura de Lewis y la regla del octeto

Preguntas de repaso

7.41 Sintetice las características esenciales de la regla del octeto de Lewis. Esta regla se aplica sobre todo a los elementos del segundo periodo. Explique su respuesta.

7.42 Dé una explicación del concepto de carga formal. ¿Las cargas formales representan una separación real de cargas?

Problemas

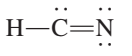
7.43 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas y iones: *a*) NCl_3, *b*) OCS, *c*) H_2O_2, *d*) CH_3COO^-, *e*) CN^-, *f*) $CH_3CH_2NH_3^+$.

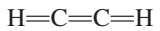
7.44 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas y iones: *a*) OF_2, *b*) N_2F_2, *c*) Si_2H_6, *d*) OH^-, *e*) CH_2ClCOO^-, *f*) $CH_3NH_3^+$.

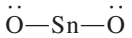
7.45 Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: *a*) ICl, *b*) PH_3, *c*) P_4 (cada P está enlazado a otros tres átomos de P), *d*) H_2S, *e*) N_2H_4, *f*) $HClO_3$, *g*) $COBr_2$ (el C está enlazado a los átomos de O y Br).

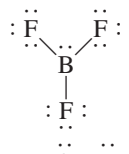
7.46 Escriba las estructuras de Lewis para los siguientes iones: *a*) O_2^{2-}, *b*) C_2^{2-}, *c*) NO^+, *d*) NH_4^+. Indique las cargas formales.

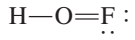
7.47 Las siguientes estructuras de Lewis son incorrectas: *a*) HCN, *b*) C_2H_2, *c*)SnO_2, *d*)BF_3, *e*)HOF, *f*) HCOF y *g*) NF_3. Identifique el error en cada una y dé una estructura de Lewis correcta para la molécula. (Las posiciones relativas de los átomos son correctas.)

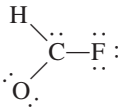
a) 

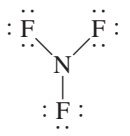
b) 

c) 

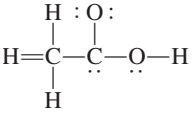
d) 

e) 

f) 

g) 

7.48 La estructura básica del ácido acético, que se muestra en seguida, es correcta, pero algunos enlaces son incorrectos. *a*) Identifique estos enlaces y explique por qué son incorrectos. *b*) Escriba la estructura de Lewis correcta para el ácido acético.



El concepto de resonancia

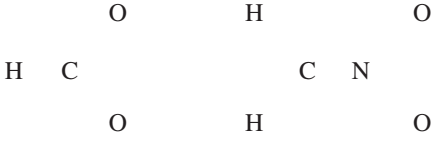
Preguntas de repaso

7.49 Defina longitud de enlace, resonancia y estructura de resonancia. ¿Cuáles son las reglas para escribir las estructuras de resonancia?

7.50 ¿Es posible "atrapar" experimentalmente la estructura de resonancia de un compuesto para su estudio? Explique su respuesta.

Problemas

7.51 Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes especies, incluidas todas las formas de resonancia, y muestre las cargas formales: *a*) HCO_2^-, *b*) $CH_2NO_2^-$. Las posiciones relativas de los átomos son como sigue:



7.52 Dibuje tres estructuras de resonancia para el ion clorato, ClO_3^-, y señale las cargas formales.

7.53 Escriba tres estructuras de resonancia para el ácido hidrazoico, HN_3. La distribución atómica es HNNN. Indique las cargas formales.

7.54 Dibuje dos estructuras de resonancia para el diazometano, CH_2N_2. Señale las cargas formales. La estructura básica de la molécula es

7.55 Dibuje tres estructuras de resonancia para la molécula de N_2O_3 (los átomos están ordenados como $ONNO_2$). Indique las cargas formales.

7.56 Dibuje tres estructuras de resonancia adecuadas para el ion OCN^- y señale las cargas formales.

Excepciones a la regla del octeto

Preguntas de repaso

7.57 ¿Por qué la regla del octeto no funciona para muchos compuestos que contienen elementos del tercer periodo o subsecuentes en la tabla periódica?

7.58 Dé tres ejemplos de compuestos que no satisfagan la regla del octeto. Escriba una estructura de Lewis para cada uno.

7.59 Dado que el flúor tiene siete electrones de valencia ($2s^2 2p^5$), en principio se podrían formar siete enlaces covalentes alrededor del átomo. Dicho compuesto podría ser FH_7 o FCl_7. Estos compuestos nunca se han preparado, ¿por qué razón?

7.60 ¿Qué es un enlace covalente coordinado? ¿Es diferente de un enlace covalente normal?

Problemas

7.61 La molécula de AlI_3 tiene un octeto incompleto alrededor del Al. Dibuje tres estructuras de resonancia de la molécula que satisfagan la regla del octeto para los átomos de Al y de I. Indique las cargas formales.

7.62 El cloruro de berilio en fase de vapor está compuesto de moléculas discretas de $BeCl_2$. ¿Se satisface la regla del octeto para el Be en este compuesto? Si no fuese así, ¿puede formar un octeto alrededor del Be dibujando otra estructura de resonancia? ¿Qué tan razonable es esta estructura?

7.63 De los gases nobles, sabemos que sólo Kr, Xe y Rn forman algunos compuestos con O y/o F. Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: *a*) XeF_2, *b*) XeF_4, *c*) XeF_6, *d*) $XeOF_4$, *e*) XeO_2F_2. En cada caso, el átomo central es el Xe.

7.64 Escriba una estructura de Lewis para el $SbCl_5$. ¿Esta molécula obedece la regla del octeto?

7.65 Escriba las estructuras de Lewis para SeF_4 y SeF_6. ¿Se satisface la regla del octeto para el Se?

7.66 Escriba las estructuras de Lewis para los compuestos de la reacción

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

¿Qué clase de enlace une al Al y al Cl en el producto?

Problemas adicionales

7.67 Clasifique las siguientes sustancias como compuestos iónicos o como compuestos covalentes que contienen moléculas discretas: CH_4, KF, CO, $SiCl_4$, $BaCl_2$.

7.68 ¿Cuáles de los compuestos siguientes son iónicos? ¿Cuáles son covalentes? RbCl, PF_5, BrF_3, KO_2, CI_4.

7.69 Relacione cada uno de los siguientes cambios de energía con uno de los procesos siguientes: energía de ionización, afinidad electrónica, entalpía de enlace y entalpía estándar de formación.

a) $F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$

b) $F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$

c) $Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-$

d) $Na(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NaF(s)$

7.70 Las fórmulas de los fluoruros de los elementos del tercer periodo son NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6 y ClF_3. Clasifique estos compuestos como covalentes o como iónicos.

7.71 Utilice los valores de energía de ionización (vea la tabla 6.2) y afinidad electrónica (vea la tabla 6.3) para calcular el cambio de energía, en kJ/mol, para las siguientes reacciones:

a) $Li(g) + I(g) \longrightarrow Li^+(g) + I^-(g)$

b) $Na(g) + F(g) \longrightarrow Na^+(g) + F^-(g)$

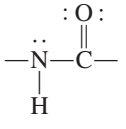
c) $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$

7.72 Describa algunas características de un compuesto iónico, como KF, que pudieran distinguirlo de un compuesto covalente, como el benceno (C_6H_6).

7.73 Escriba las estructuras de Lewis para BrF_3, ClF_5 e IF_7. Identifique en cuáles de estos compuestos no se cumple la regla del octeto.

7.74 Escriba tres estructuras de resonancia razonables para el ion azida N_3^-, donde los átomos están ordenados como NNN. Muestre las cargas formales.

7.75 El grupo amida es fundamental para determinar la estructura de las proteínas:



Dibuje otra estructura de resonancia para este grupo. Muestre las cargas formales.

7.76 Dé un ejemplo de un ion o molécula que contenga Al y que *a*) satisfaga la regla del octeto, *b*) tenga un octeto expandido, y *c*) tenga un octeto incompleto.

7.77 Dibuje cuatro estructuras de resonancia razonables para el ion PO_3F^{2-}. El átomo central de P está enlazado a los tres átomos de O y al átomo de F. Muestre las cargas formales.

7.78 Los esfuerzos para preparar compuestos estables de CF_2, LiO_2, $CsCl_2$, PI_5 en condiciones atmosféricas han fracasado. Sugiera alguna explicación.

7.79 Dibuje estructuras de resonancia razonables para los siguientes iones: *a*) HSO_4^-, *b*) PO_4^{3-}, *c*) HSO_3^-, *d*) SO_3^{2-}. (*Sugerencia:* Vea el comentario del ejemplo 7.11.)

7.80 Los siguientes enunciados son falsos o verdaderos: *a*) Las cargas formales representan la separación real de cargas. *b*) El valor de $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ puede ser estimado a partir de las entalpías de enlace de reactivos y de productos. *c*) Todos los elementos del segundo periodo siguen la regla del octeto en sus compuestos. *d*) Las estructuras de resonancia de una molécula se pueden separar unas de otras.

7.81 Una regla para dibujar las estructuras de Lewis más probables es suponer que el átomo central invariablemente es menos electronegativo que los átomos que lo rodean. Explique a qué se debe esto. ¿Por qué esta regla no se aplica a compuestos como H_2O y NH_3?

7.82 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene el enlace nitrógeno-nitrógeno más corto? N_2H_4, N_2O, N_2, N_2O_4. Explique su respuesta.

7.83 La mayor parte de los ácidos orgánicos se representan como RCOOH, donde COOH es el grupo carboxilo y R es el resto de la molécula. (Por ejemplo, R es CH_3 en el ácido acético, CH_3COOH.) *a*) Dibuje una estructura de Lewis para el grupo carboxilo. *b*) Tras la ionización, el grupo carboxilo se convierte en el grupo carboxilato, COO^-. Dibuje las estructuras de resonancia para el grupo carboxilato.

7.84 ¿Cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas?: NH_4^+, C_6H_6, CO, CH_4, N_2, $B_3N_3H_6$.

7.85 Las siguientes especies se han detectado en el espacio interestelar: *a*) CH, *b*) OH, *c*) C_2, *d*) HNC, *e*) HCO. Dibuje estructuras de Lewis para estas especies e indique si son diamagnéticas o paramagnéticas.

7.86 El ion amiduro, NH_2^-, es una base de Brønsted. Represente la reacción entre este ion y el agua.

7.87 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: *a*) tetrafluoroetileno (C_2F_4), *b*) propano (C_3H_8), *c*) butadieno ($CH_2CHCHCH_2$), *d*) propino (CH_3CCH), *e*) ácido benzoico (C_6H_5COOH). (Para dibujar la estructura del C_6H_5COOH, sustituya un átomo de H en el benceno con un grupo COOH.)

7.88 El ion triyoduro (I_3^-) en el que los átomos de I están arreglados en línea recta es estable, pero el correspondiente ion F_3^- no existe. Explique por qué.

7.89 Compare la entalpía de enlace en el F_2 con el cambio de energía para el proceso siguiente:

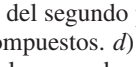
$$F_2(g) \longrightarrow F^+(g) + F^-(g)$$

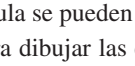
¿Cuál es la disociación preferente para el F_2, desde el punto de vista energético?

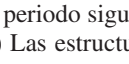
7.90 El isocianato de metilo (CH_3NCO) es una materia prima para fabricar pesticidas. En diciembre de 1984, el agua que se filtró en un tanque de una planta química en el que se almacenaba esta sustancia produjo una nube tóxica que mató a miles de personas en Bopal, India. Dibuje las estructuras de Lewis para el CH_3NCO y muestre las cargas formales.

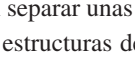
7.91 Se cree que las moléculas de nitrato de cloro ($ClONO_2$) promueven la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera sobre la Antártica. Dibuje una estructura de Lewis razonable para esta molécula.

7.92 A continuación se muestran algunas estructuras de resonancia para la molécula de CO_2. Explique por qué algunas de ellas probablemente no son relevantes para describir los enlaces en esta molécula.

a) 

b) 

c) 

d) 

7.93 Para cada una de las siguientes moléculas orgánicas dibuje una estructura de Lewis donde los átomos de carbono estén enlazados entre sí por enlaces sencillos: *a*) C_2H_6, *b*) C_4H_{10}, *c*) C_5H_{12}. Para *b*) y *c*), muestre sólo las estructuras

en las que cada átomo de C esté enlazado a no más de dos átomos de carbono.

7.94 Dibuje estructuras de Lewis para los siguientes compuestos de clorofluorocarbonos (CFC), los cuales son parcialmente responsables de la disminución del ozono en la estratosfera: *a*) $CFCl_3$, *b*) CF_2Cl_2, *c*) CHF_2Cl, *d*) CF_3CHF_2.

7.95 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: *a*) metanol (CH_3OH); *b*) etanol (CH_3CH_2OH); *c*) tetraetilo de plomo [$Pb(CH_2CH_3)_4$], el cual se usa en la "gasolina con plomo", *d*) metilamina (CH_3NH_2), usado en el bronceado; *e*) gas mostaza ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$), un gas venenoso utilizado en la Primera Guerra Mundial; *f*) urea [$(NH_2)_2CO$], un fertilizante, y *g*) glicina (NH_2CH_2COOH), un aminoácido.

7.96 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes cuatro especies isoelectrónicas: *a*) CO, *b*) NO^+, *c*) CN^-, *d*) N_2. Muestre las cargas formales.

7.97 El oxígeno forma tres tipos de compuestos iónicos en los que los aniones son óxido (O^{2-}), peróxido (O_2^{2-}) y superóxido (O_2^-). Dibuje las estructuras de Lewis de estos iones.

7.98 Indique qué tan correcto es el enunciado "todos los compuestos que contienen un átomo de gas noble violan la regla del octeto".

7.99 Escriba tres estructuras de resonancia para *a*) el ion cianato (NCO^-) y *b*) el ion isocianato (CNO^-). En cada caso, organice las estructuras de resonancia en orden creciente de importancia.

7.100 ¿Cuáles son las otras dos razones para elegir la opción *b*) en el ejemplo 7.7?

7.101 En el ensayo "Química en acción" sobre el óxido nítrico, se dice que éste es una de las aproximadamente diez moléculas estables más pequeñas que se conocen. Con lo que se ha aprendido hasta ahora, escriba todas las moléculas diatómicas que conozca, nómbrelas y dibuje sus estructuras de Lewis.

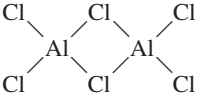
7.102 La longitud del enlace N—O en el óxido nítrico es de 115 pm, lo cual es intermedio entre un enlace triple (106 pm) y uno doble (120 pm). *a*) Dibuje dos estructuras de resonancia para el NO y explique su importancia relativa. *b*) ¿Es posible dibujar una estructura de resonancia que tenga un enlace triple entre los átomos?

7.103 Aunque el dióxido de nitrógeno (NO_2) es un compuesto estable, hay la tendencia para que dos de estas moléculas se combinen y formen el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Explique la razón de esto y dibuje cuatro estructuras de resonancia para N_2O_4 que muestren las cargas formales.

7.104 Otra posible estructura básica para el ion CO_3^{2-} (carbonato), además de la que se mostró en el ejemplo 7.5, es O C O O. ¿Por qué no se utiliza esta estructura para representar el ion CO_3^{2-}?

7.105 Dibuje una estructura de Lewis para el pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) donde cada átomo de N esté enlazado a tres átomos de O.

7.106 En la fase gaseosa, el cloruro de aluminio existe como dímero (una unidad de dos) con la fórmula Al_2Cl_6. Su estructura básica está dada por:



Complete la estructura de Lewis y señale los enlaces covalentes coordinados en la molécula.

7.107 Dibuje tres estructuras de resonancia del dióxido de azufre (SO_2). Indique cuáles son las estructuras más probables. (*Sugerencia*: Vea el ejemplo 7.11.)

7.108 El cloruro de vinilo (C_2H_3Cl) se distingue del etileno (C_2H_4) en que uno de los átomos de H está sustituido por un átomo de Cl. El cloruro de vinilo se utiliza para preparar policloruro de vinilo, un polímero importante para fabricar tuberías. *a*) Dibuje la estructura de Lewis del cloruro de vinilo. *b*) La unidad repetida en el policloruro de vinilo es —CH_2—CHCl—. Dibuje una parte de la molécula que señale tres de estas unidades repetidas.

7.109 Entre los anestésicos inhalados comunes están:

halotano: $CF_3CHClBr$

enflurano: $CHFClCF_2OCHF_2$

isoflurano: $CF_3CHClOCHF_2$

metoxiflurano: $CHCl_2CF_2OCH_3$

Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas.

7.110 Un estudiante de su grupo afirma que el óxido de magnesio en realidad está compuesto por iones Mg^+ y O^-, no por iones Mg^{2+} y O^{2-}. Sugiera algunos experimentos con los que usted pudiera demostrar que su compañero está equivocado.

Problemas especiales

7.111 El ácido sulfúrico (H_2SO_4), el producto químico industrial más importante del mundo, se prepara mediante la oxidación del azufre para convertirlo en dióxido de azufre y después en trióxido de azufre. A pesar de que el trióxido de azufre reacciona con agua para formar el ácido sulfúrico, forma finas gotas de H_2SO_4 con vapor de agua que es difícil de condensar. Por otro lado, el trióxido de azufre primero se disuelve en ácido sulfúrico a 98% para formar óleum ($H_2S_2O_7$), el cual, por tratamiento con agua, se convierte en ácido sulfúrico concentrado. Escriba las ecuaciones para todos los pasos y dibuje la estructura de Lewis del óleum con base en el análisis del ejemplo 7.11.

7.112 En 1999 se preparó un ion raro que contenía sólo nitrógeno (N_5^+). Dibuje las tres estructuras de resonancia del ion, mostrando las cargas formales. (*Sugerencia*: Los átomos de N se unen en forma lineal.)

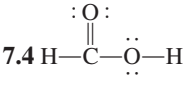
7.113 Dé una breve descripción de los usos médicos de los siguientes compuestos iónicos: $AgNO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, KI, Li_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaF, TiO_2, ZnO. Necesitaremos investigar en Internet algunos de estos compuestos.

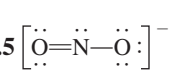
Respuestas a los ejercicios de práctica

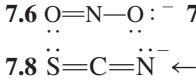
7.1 $\cdot Ba \cdot + 2 \cdot H \longrightarrow Ba^{2+}\ 2H:^-$ (o BaH_2)
$[Xe]6s^2$ $1s^1$ $[Xe]$ $[He]$

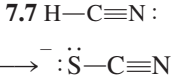
7.2 *a*) iónico, *b*) covalente polar, *c*) covalente

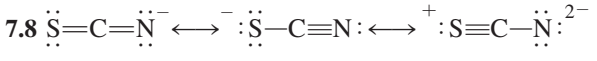
7.3

7.4 

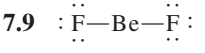
7.5 

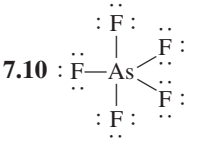
7.6 

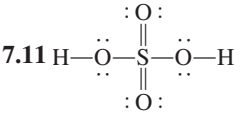
7.7 

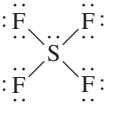
7.8 

La primera estructura es la más importante; la última, la menos importante.

7.9 

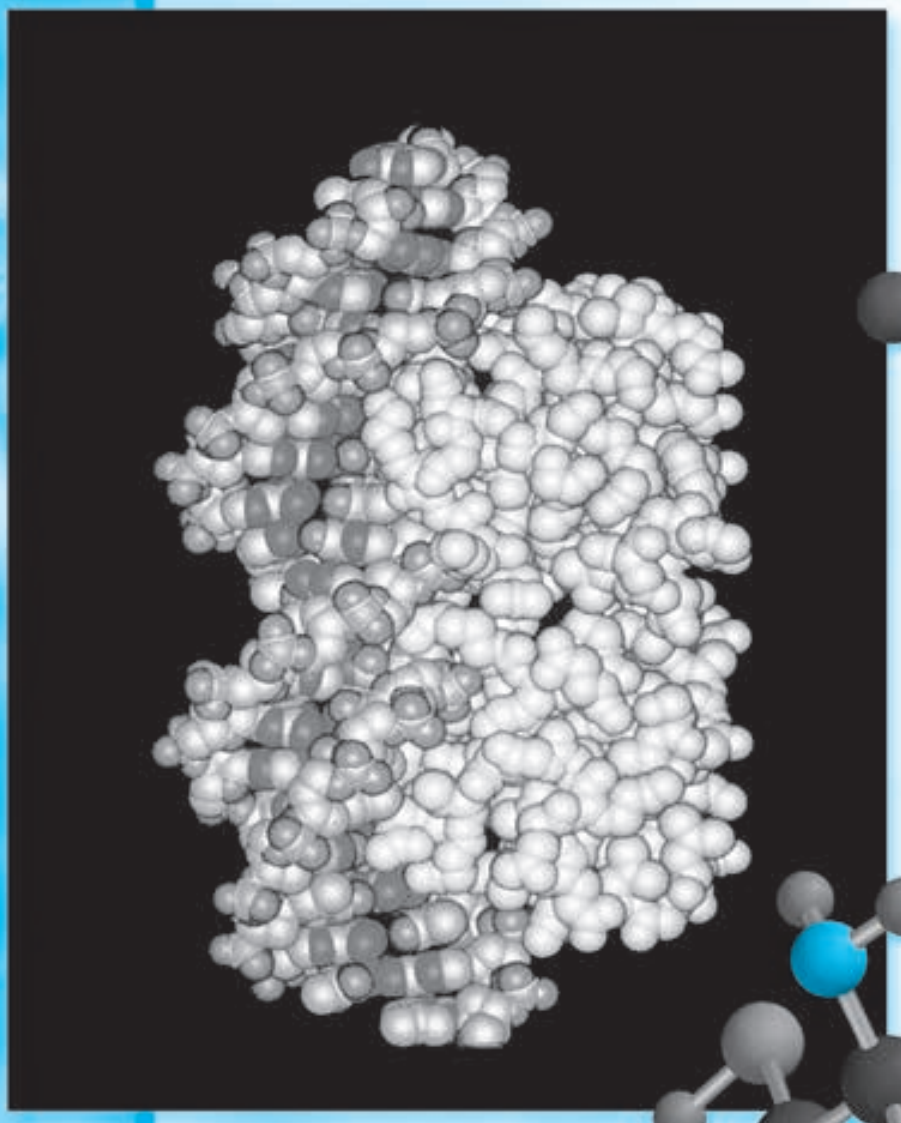
7.10 

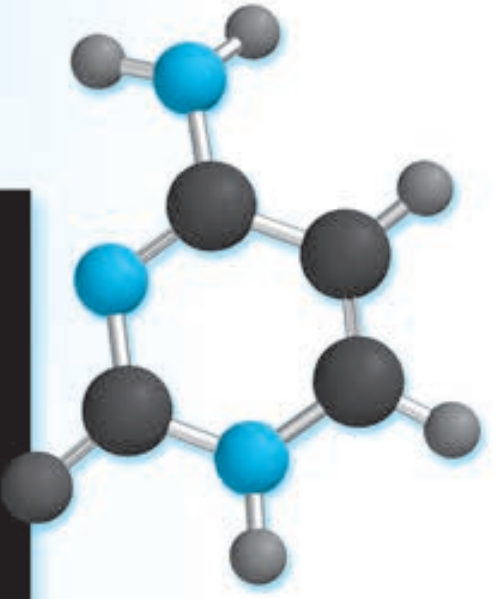
7.11 

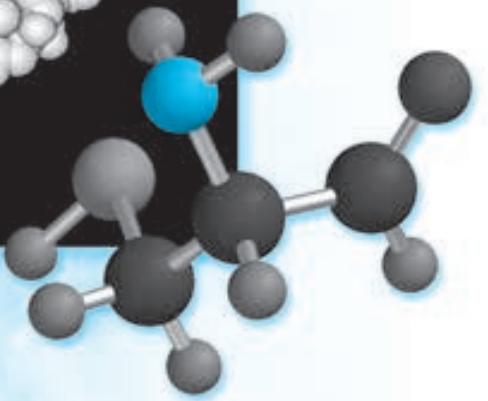
7.12 

Enlace químico II

Geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos







La forma de las moléculas desempeña una función importante en las reacciones bioquímicas complejas como las que tienen lugar entre las moléculas de una proteína y de ADN. Los siguientes dos modelos muestran la cisteína, un aminoácido encontrado en las proteínas, y la citosina, una de las cuatro bases en una molécula de ADN.

8

8.1 Geometría molecular

La geometría molecular se refiere a la disposición tridimensional de los átomos de una molécula. La geometría de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas; por ejemplo, el punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad y el tipo de reacciones en que pueden participar. En general, la longitud y el ángulo de los enlaces se deben determinar de manera experimental. Sin embargo, existe un procedimiento sencillo que permite anticipar la geometría de las moléculas o iones con buena predictibilidad, si conocemos el número de electrones que rodean al átomo central, según su estructura de Lewis. El fundamento de este enfoque es la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia de un átomo se repelen entre sí. La ***capa de valencia*** es la *capa de electrones más externa ocupada en un átomo*; *contiene los electrones que generalmente están implicados en el enlace*. En un enlace covalente, un par de electrones, a menudo llamado *par enlazante*, es el responsable de mantener dos átomos juntos. Sin embargo, en una molécula poliatómica, donde hay dos o más enlaces entre el átomo central y los átomos que lo rodean, la repulsión entre los electrones de los diferentes pares enlazantes hace que se mantengan lo más alejados que sea posible. La geometría que finalmente adopta la molécula (definida por la posición de todos los átomos) es aquella en la que la repulsión es mínima. Este enfoque para estudiar la geometría molecular se llama ***modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)***, ya que *explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central en términos de la repulsión electrostática entre dichos pares*.

El término "átomo central" se refiere a un átomo que no es un átomo terminal en una molécula poliatómica.

Dos reglas generales para la aplicación del modelo RPECV son:

1. Al considerar la repulsión de los pares electrónicos, los enlaces dobles y triples se pueden tratar como si fueran enlaces sencillos. Éste es un buen enfoque con propósitos cualitativos. Sin embargo, debe observarse que, en realidad, los enlaces múltiples son "mayores" que los enlaces sencillos; es decir, como hay dos o tres enlaces entre dos átomos, la densidad electrónica ocupa mayor espacio.
2. Si una molécula tiene dos o más estructuras resonantes, podemos aplicar el modelo RPECV a cualquiera de ellas. Por lo general, las cargas formales no se muestran.

Con este modelo en mente podemos predecir la geometría de las moléculas (y iones) de manera sistemática. Para lograrlo, es conveniente dividir las moléculas en dos categorías, dependiendo de la presencia o ausencia de pares electrónicos libres en el átomo central.

Moléculas en las que el átomo central no tiene pares de electrones libres

Para simplificar, consideraremos moléculas que contengan átomos sólo de dos elementos, A y B, de los cuales A es el átomo central. Estas moléculas tienen la fórmula general AB_x, donde x es un entero 2, 3,… (Si $x = 1$, tenemos una molécula diatómica AB que, por definición, es lineal.) En la mayoría de los casos, x está entre 2 y 6.

En la tabla 8.1 se muestran cinco posibles distribuciones de pares electrónicos alrededor del átomo central A. Como resultado de la repulsión mutua, los pares electrónicos se alejan lo más posible entre sí. Observe que la tabla muestra la distribución de los pares electrónicos pero no la posición de los átomos alrededor del átomo central. Las moléculas en las que el átomo central no tiene pares libres tienen una de estas cinco distribuciones de pares enlazantes. Con base en la tabla 8.1 como referencia, estudiaremos la geometría de las moléculas con fórmulas AB_2, AB_3, AB_4, AB_5 y AB_6.

AB_2: cloruro de berilio ($BeCl_2$)

La estructura de Lewis del cloruro de berilio en estado gaseoso es

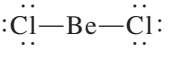
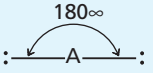
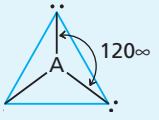
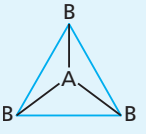
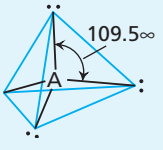
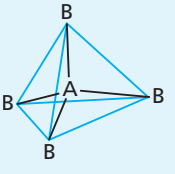
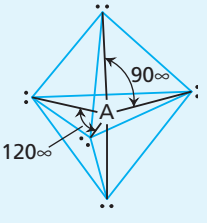
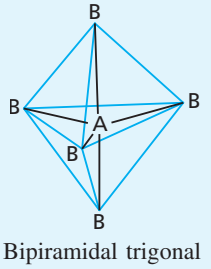
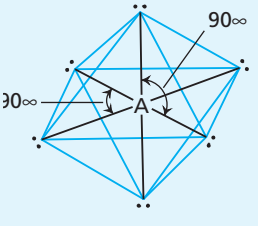
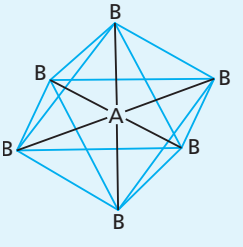
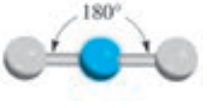


TABLA 8.1 Distribución de los pares electrónicos alrededor de un átomo central (A) en una molécula y geometría de algunas moléculas y iones sencillos en los que el átomo central no tiene pares libres

Número de pares de electrones	Distribución de los pares de electrones*	Geometría molecular*	Ejemplos
2	 Lineal	B — A — B Lineal	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	 Plana trigonal	 Plana trigonal	BF_3
4	 Tetraédrica	 Tetraédrica	CH_4, NH_4^+
5	 Bipiramidal trigonal	 Bipiramidal trigonal	PCl_5
6	 Octaédrica	 Octaédrica	SF_6

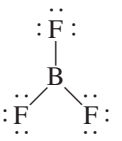
* Las líneas a color se utilizan sólo para mostrar la forma global; no representan enlaces.

Debido a que los pares enlazantes se repelen entre sí deben estar en los extremos opuestos de una línea recta para estar tan alejados como sea posible. Así, podemos predecir que el ángulo ClBeCl es de 180° y la molécula es lineal (vea la tabla 8.1). El modelo de "esferas y barras" del $BeCl_2$ es



AB_3: trifluoruro de boro (BF_3)

El trifluoruro de boro contiene tres enlaces covalentes, o pares enlazantes. En la distribución más estable, los tres enlaces BF apuntan hacia los vértices de un triángulo equilátero con el B en el centro del mismo:



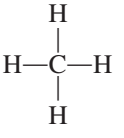
De acuerdo con la tabla 8.1, la geometría del BF_3 es *plana trigonal* porque los tres átomos terminales están en los vértices de un triángulo equilátero, que es plano:

Plana

Así, cada uno de los tres ángulos FBF es de 120°, y los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano.

AB_4: metano (CH_4)

La estructura de Lewis del metano es:

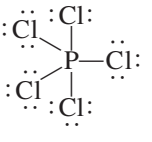


Debido a que hay cuatro pares enlazantes, la geometría del CH_4 es tetraédrica (vea la tabla 8.1). Un *tetraedro* tiene cuatro lados (el prefijo *tetra* significa "cuatro"), o cuatro caras, en el que todos son triángulos equiláteros. En una molécula tetraédrica, el átomo central (en este caso el C) se localiza en el centro del tetraedro y los otros cuatro átomos están en los vértices. Los ángulos de enlace son de 109.5°.

Tetraédrica

AB_5: pentacloruro de fósforo (PCl_5)

La estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo (en la fase gaseosa) es



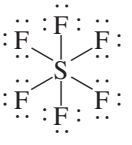
La única forma de reducir las fuerzas de repulsión entre los cinco pares enlazantes es distribuir los enlaces PCl en forma de una bipiramidal trigonal (vea la tabla 8.1). Una bipiramidal trigonal se forma al unir por la base triangular común a dos tetraedros:

Bipiramidal trigonal

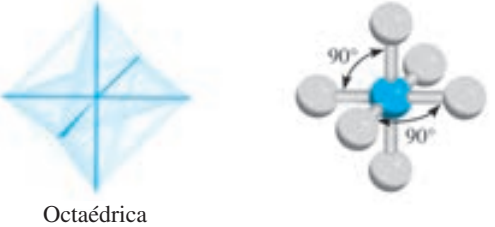
El átomo central (en este caso el P) está en el centro del triángulo común con los átomos que le rodean colocados en los cinco vértices de la bipirámide trigonal. Se dice que los átomos que se localizan arriba y abajo del plano triangular ocupan posiciones *axiales*, y los que se localizan en el plano triangular ocupan posiciones *ecuatoriales*. El ángulo entre cualquiera de dos enlaces ecuatoriales es de 120°; el que se forma entre un enlace axial y uno ecuatorial es de 90°, y el que se forma entre dos enlaces axiales es de 180°.

AB_6: hexafluoruro de azufre (SF_6)

La estructura de Lewis del hexafluoruro de azufre es



La distribución más estable para los seis pares enlazantes SF es en forma de un octaedro, como se muestra en la tabla 8.1. Un octaedro tiene ocho lados (el prefijo *octa* significa "ocho"), y se forma uniendo por la base dos pirámides de base cuadrada. El átomo central (en este caso el S) está en el centro de la base cuadrada y los átomos que lo rodean se encuentran en los seis vértices. Todos los ángulos de enlace son de 90°, excepto el que se forma entre el átomo central y los dos átomos diametralmente opuestos entre sí. Este ángulo es de 180°. Debido a que en una molécula octaédrica los seis enlaces son equivalentes, no se pueden utilizar los términos "axial" y "ecuatorial" como en el caso de una molécula bipiramidal trigonal.



Octaédrica

Moléculas en las que el átomo central tiene uno o más pares de electrones libres

La determinación de la geometría de una molécula resulta más complicada si el átomo central tiene pares tanto libres como enlazantes. En estas moléculas hay tres tipos de fuerzas de repulsión: entre pares enlazantes, entre pares libres y entre un par enlazante y uno libre. En general, de acuerdo con el modelo RPECV, las fuerzas de repulsión disminuyen según el siguiente orden:

repulsión de par libre *vs.* par libre > repulsión de par libre *vs.* par enlazante > repulsión de par enlazante *vs.* par enlazante

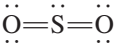
Los electrones de un enlace están unidos por las fuerzas de atracción que ejercen los núcleos de los dos átomos enlazados. Estos electrones tienen menor "distribución espacial" que los pares libres; es decir, ocupan menos espacio que los pares libres, los cuales están asociados sólo a un átomo en particular. Debido a que un par de electrones libres en una molécula ocupa más espacio, experimenta mayor repulsión hacia otros pares libres y hacia los pares enlazantes. Para identificar el número total de pares enlazantes y pares libres designaremos las moléculas con pares libres como AB_xE_y, donde A es el átomo central, B es uno de los átomos terminales o *ligante* y E es un par libre sobre A. Tanto x como y son números enteros; $x = 2, 3,\ldots$, y $y = 1, 2,...$ Así, los valores de x y de y indican el número de átomos que rodean al átomo central y el número de pares libres sobre el átomo central, respectivamente. La molécula más sencilla de este tipo debe ser una molécula triatómica con un par libre sobre el átomo central, y su fórmula es AB_2E.

Para $x = 1$ tenemos una molécula diatómica, la cual por definición tiene una geometría lineal.

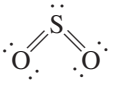
Como se muestra en los siguientes ejemplos, en la mayoría de los casos la presencia de pares libres sobre el átomo central dificulta la predicción exacta de los ángulos de enlace.

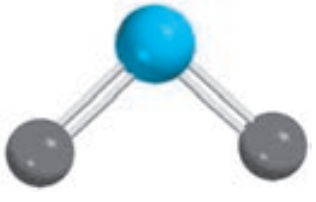
AB_2E: dióxido de azufre (SO_2)

La estructura de Lewis del dióxido de azufre es



Debido a que en el modelo RPECV se tratan los enlaces dobles como si fueran sencillos, la molécula de SO_2 se puede visualizar como un átomo central de S con tres pares de electrones. De éstos, dos son pares enlazantes y uno es un par. En la tabla 8.1 apreciamos que la distribución de los tres pares de electrones es plana trigonal. Pero, debido a que uno de los pares de electrones es un par libre, la molécula de SO_2 tiene forma "angular".



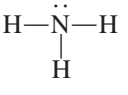


SO_2

Debido a que la repulsión par libre contra par enlazante es mayor que la repulsión par enlazante contra par enlazante, los dos enlaces azufre-oxígeno se acercan ligeramente y el ángulo OSO es menor de 120°.

AB_3E: amoniaco (NH_3)

La molécula de amoniaco contiene tres pares enlazantes y un par no enlazante:



Como se muestra en la tabla 8.1, la distribución global para cuatro pares de electrones es tetraédrica. Pero en el NH_3 uno de los pares de electrones es libre, por lo que la geometría del NH_3 es piramidal con base triangular (recibe este nombre porque parece una pirámide con el átomo de N en el ápice). Debido a que el par libre repele con más fuerza a los pares enlazantes, los tres pares enlazantes NH se aproximan entre sí:

Así, el ángulo HNH en el amoniaco es menor que el ángulo tetraédrico ideal de 109.5° (vea la figura 8.1).

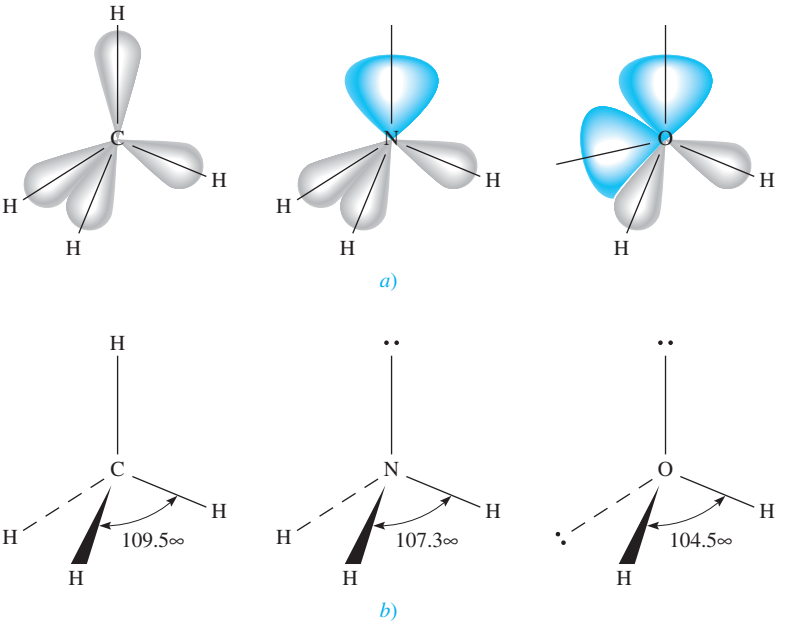
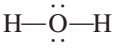


Figura 8.1 *a*) Tamaños relativos de los pares de enlace y los pares libres en CH_4, NH_3 y H_2O. *b*) Los ángulos de enlace en CH_4, NH_3 y H_2O. Observe que las líneas punteadas representan los ejes de los enlaces por detrás del plano del papel, las líneas como cuñas representan los ejes de los enlaces ubicados por delante del plano del papel, y las líneas delgadas representan enlaces en el plano del papel.

AB_2E_2: agua (H_2O)

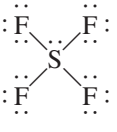
Una molécula de agua contiene dos pares enlazantes y dos pares libres:



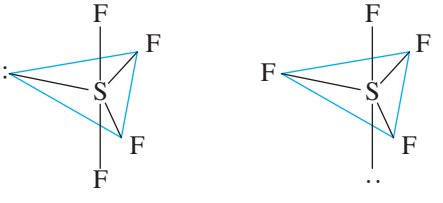
La distribución global de los cuatro pares de electrones en el agua es tetraédrica, al igual que en el amoniaco. Sin embargo, a diferencia de éste, el agua tiene dos pares libres sobre el átomo central de O. Estos dos pares libres tienden a alejarse entre sí lo más posible. Como consecuencia, los dos pares enlazantes OH se acercan más entre sí, por lo que podemos predecir una mayor desviación del ángulo tetraédrico que en el NH_3. Como se muestra en la figura 8.1, el ángulo HOH es de 104.5°. La geometría del H_2O es angular:

AB_4E: tetrafluoruro de azufre (SF_4)

La estructura de Lewis del SF_4 es

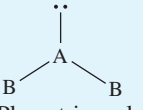
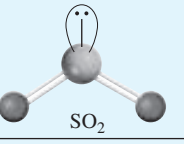
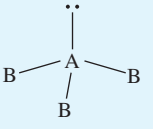
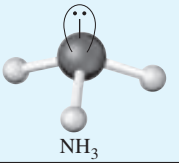
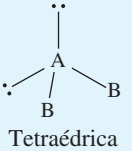
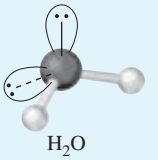
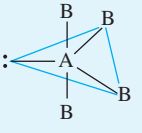
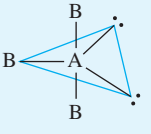
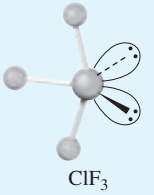
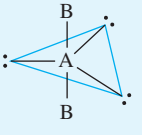
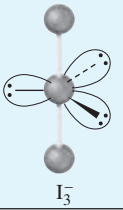
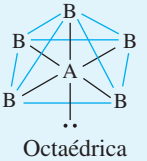
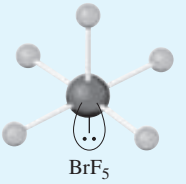
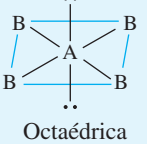
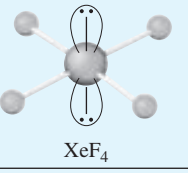


El átomo central de azufre tiene cinco pares de electrones cuya distribución, de acuerdo con la tabla 8.1, es bipiramidal trigonal. Sin embargo, en la molécula de SF_4 uno de los pares de electrones es un par libre, por lo que la molécula debe tener una de las siguientes geometrías:



SF_4

TABLA 8.2 Geometría de moléculas y iones sencillos en los cuales el átomo central tiene uno o más pares libres

Clase de molécula	Número total de pares de electrones	Número de pares enlazantes	Número de pares libres	Distribución de los pares de electrones	Geometría de la molécula o ion	Ejemplos
AB_2E	3	2	1	 Plana trigonal	Angular	 SO_2
AB_3E	4	3	1	 Tetraédrica	Piramidal trigonal	 NH_3
AB_2E_2	4	2	2	 Tetraédrica	Angular	 H_2O
AB_4E	5	4	1	 Bipiramidal trigonal	Tetraédrica distorsionada (o de "sube y baja")	SF_4
AB_3E_2	5	3	2	 Bipiramidal trigonal	Con forma de T	 ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	 Bipiramidal trigonal	Lineal	 I_3^-
AB_5E	6	5	1	 Octaédrica	Pirámide cuadrada	 BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	 Octaédrica	Plana cuadrada	 XeF_4

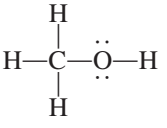
* Las líneas a color se utilizan sólo para mostrar la forma global: no representan enlaces.

En *a*) el par libre ocupa una posición ecuatorial, y en *b*) ocupa una posición axial. La posición axial tiene tres pares de electrones vecinos a 90° y uno a 180°, en tanto que la posición ecuatorial tiene dos pares de electrones vecinos a 90° y los otros dos a 120°. La repulsión es menor en *a*), por lo que la estructura observada experimentalmente es *a*). Algunas veces esta forma se describe como un tetraedro distorsionado (o con forma de "sube y baja" si se gira la estructura 90° a la derecha). El ángulo entre el átomo de F axial y el S es de 173° y el ángulo entre los átomos de F ecuatoriales y el S es de 102°.

En la tabla 8.2 se muestra la geometría de moléculas sencillas en las que el átomo central tiene uno o más pares libres, incluyendo algunos que no hemos descrito.

Geometría de moléculas con más de un átomo central

Hasta aquí hemos estudiado la geometría de las moléculas que tienen sólo un átomo central. La geometría global de las moléculas con más de un átomo central es difícil de definir en la mayoría de los casos. Con frecuencia podemos describir sólo la forma alrededor de cada átomo central. Por ejemplo, considere el metanol, CH_3OH, cuya estructura de Lewis es



Los dos átomos centrales (no terminales) en el metanol son C y O. Los tres pares enlazantes CH y el par enlazante CO tienen una distribución tetraédrica en torno al átomo de C. El ángulo de los enlaces HCH y OCH es aproximadamente de 109°. El átomo de O en este caso se parece al del agua, que tiene dos pares libres y dos pares enlazantes. Por tanto, la parte HOC de la molécula es angular y el ángulo HOC es aproximadamente igual a 105° (figura 8.2).

Figura 8.2 Geometría del CH_3OH.

Reglas para la aplicación del modelo RPECV

Después de estudiar la geometría de las moléculas en dos categorías (átomos centrales con y sin pares libres), considere las siguientes reglas para aplicar el modelo RPECV a todo tipo de moléculas:

1. Escriba la estructura de Lewis de la molécula, considerando únicamente los pares de electrones alrededor del átomo central (es decir, el átomo que está unido al resto de ellos).
2. Cuente el número de pares de electrones que rodean al átomo central (pares enlazantes y pares libres). Los enlaces dobles y triples se consideran como si fueran enlaces sencillos. Consulte la tabla 8.1 para predecir la distribución global de los pares de electrones.
3. Utilice las tablas 8.1 y 8.2 para predecir la geometría de la molécula.
4. Para predecir los ángulos de enlace observe que un par libre repele a otro par libre o a un par enlazante con más fuerza de lo que un par enlazante repele a otro par enlazante. Recuerde que no es sencillo predecir los ángulos de enlace con exactitud cuando el átomo central posee uno o más pares libres.

Con el modelo RPECV es posible hacer predicciones confiables de la geometría de una gran variedad de estructuras moleculares. Los químicos utilizan el modelo RPECV debido a su sencillez. A pesar de que se han hecho algunas consideraciones teóricas con respecto al papel de la "repulsión del par de electrones" en la determinación real de las formas moleculares, la suposición de que sí las determina ha conducido a predicciones útiles (y generalmente confia-

bles). No necesitamos conocer más del modelo en esta etapa del estudio de la química. En el ejemplo 8.1 se muestra la aplicación del modelo RPECV.

EJEMPLO 8.1

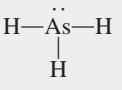
Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría de las siguientes moléculas y iones: *a*) AsH_3, *b*) OF_2, *c*) $AlCl_4^-$, *d*) I_3^-, *e*) C_2H_4.

Estrategia La secuencia de pasos para determinar la geometría molecular es la siguiente:

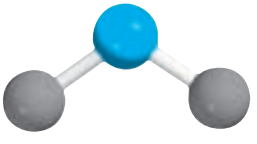
dibujar la estructura de Lewis ⟶ encontrar la distribución de los pares de electrones ⟶ encontrar la distribución de los pares enlazantes ⟶ determinar la geometría con base en los pares enlazantes

AsH_3

Solución *a*) La estructura de Lewis del AsH_3 es

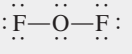


Hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica (vea la tabla 8.1). Recuerde que la geometría de una molécula está determinada sólo por la distribución de los átomos (en este caso los átomos de As y H). Por tanto, cuando se elimina el par libre quedan tres pares enlazantes y una geometría piramidal trigonal, como en NH_3. No podemos predecir los ángulos HAsH con exactitud, pero sabemos que son menores que 109.5° debido a que la repulsión de los pares de electrones enlazantes de los enlaces As—H por el par libre del As es mayor que la repulsión entre los pares enlazantes.



OF_2

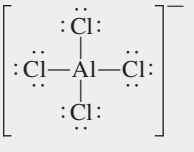
b) La estructura de Lewis de OF_2 es



Hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica (vea la tabla 8.1). Recuerde que la geometría de una molécula es determinada sólo por la distribución de sus átomos (en este caso átomos de O y F). Por tanto, al eliminar los dos pares libres quedan dos pares enlazantes y una geometría angular como en el caso del H_2O. No podemos predecir el ángulo FOF con exactitud, pero sabemos que debe ser menor que 109.5° debido a que la repulsión de los pares de electrones de los enlaces O—F por los pares libres del O es mayor que la repulsión entre los pares enlazantes.

$AlCl_3^-$

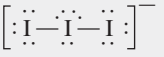
c) La estructura de Lewis de $AlCl_4^-$ es



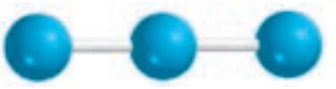
Hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica. Debido a que no hay pares libres presentes, la distribución de los pares enlazantes es la misma que la distribución de los pares electrónicos. Por tanto, $AlCl_4^-$ tiene una geometría tetraédrica y todos los ángulos ClAlCl son de 109.5°.

(*continúa*)

d) La estructura de Lewis de I_3^- es

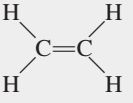


Hay cinco pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares electrónicos es bipiramidal trigonal. De los cinco pares electrónicos, tres son pares libres y dos son pares enlazantes. Recuerde que los pares libres ocupan preferentemente las posiciones ecuatoriales en una bipirámide trigonal (vea la tabla 8.2). Por tanto, al eliminar los pares libres queda una geometría lineal para el I_3^-, es decir, los tres átomos se encuentran sobre una línea recta.

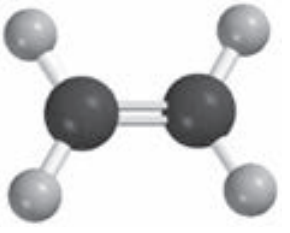


I_3^-

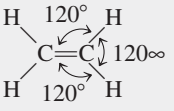
e) La estructura de Lewis del C_2H_4 es



El enlace C═C en el modelo RPECV se trata como si fuera un enlace sencillo. Como hay tres pares de electrones alrededor de cada átomo de C y no hay pares libres presentes, la distribución alrededor de cada átomo de C tiene una forma plana trigonal igual que el BF_3, que se analizó antes. Por tanto, todos los ángulos de enlace que se predicen para el C_2H_4 son de 120°.



C_2H_4

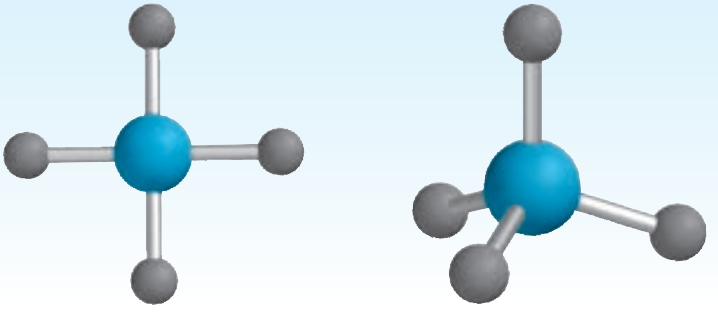


Comentario 1) El ion I_3^- es una de las pocas estructuras cuyo ángulo (180°) se puede predecir con exactitud aunque el átomo central contenga pares libres. 2) En el C_2H_4, los seis átomos se encuentran en el mismo plano. La geometría global plana no se predice mediante el modelo RPECV, pero veremos más adelante por qué la molécula prefiere ser plana. En realidad, los ángulos son cercanos, pero no iguales, a 120° debido a que los enlaces no son equivalentes.

Ejercicio de práctica Utilice el modelo RPECV para prededir la geometría de: *a*) $SiBr_4$, *b*) CS_2 y *c*) NO_3^-.

Revisión de conceptos

¿Cuál de las siguientes figuras geométricas tiene mayor estabilidad para hidruro de estaño (SnH_4)?



8.2 Momento dipolar

En la sección 7.5 aprendimos que el fluoruro de hidrógeno es un compuesto covalente con un enlace polar. Hay un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F porque el átomo de F es más electronegativo que el átomo de H (vea la figura 7.4). El desplazamiento de la densidad electrónica se simboliza con una flecha cruzada ($\longmapsto$) sobre la estructura de Lewis para indicar la dirección del desplazamiento. Por ejemplo,

La separación de cargas resultante se representa como

donde δ (delta) denota una carga parcial. Esta separación de cargas queda confirmada en un campo eléctrico (figura 8.3). Cuando el campo se hace presente, las moléculas de HF orientan su extremo negativo hacia la placa positiv a, y su extremo positivo hacia la placa negativa. Es posible detectar esta alineación de las moléculas en forma experimental.

Una medida cuantitativa de la polaridad de un enlace es su ***momento dipolar*** (μ), que *es el producto de la carga Q por la longitud r entre las cargas*:

$$\mu = Q \times r \tag{8.1}$$

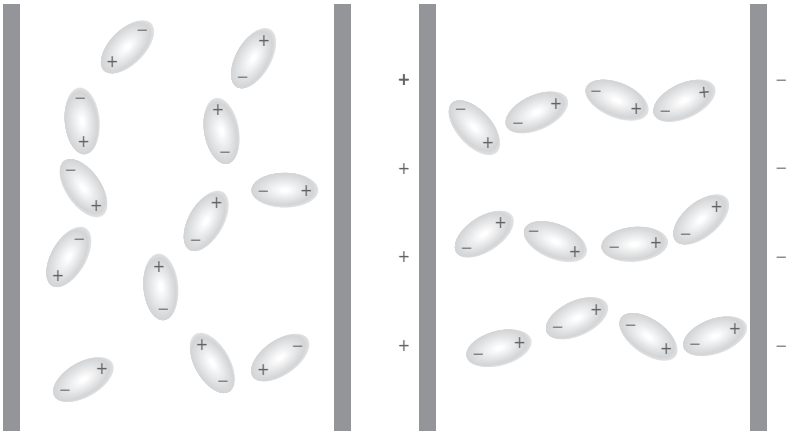
En una molécula diátomica como el HF, la carga Q es igual a $\delta+$ y $\delta-$.

Para mantener la neutralidad eléctrica, las cargas en ambos extremos de una molécula diatómica eléctricamente neutra deben ser iguales en magnitud y de signo opuesto. Sin embargo, en la ecuación (8.1) Q se refiere sólo a la magnitud de la carga y no a su signo, por lo que μ siempre es positiva. El momento dipolar generalmente se expresa en unidades debye (D), así llamadas por Peter Debye.[1] El factor de conversión es

$$1\ \text{D} = 3.336 \times 10^{-30}\ \text{C m}$$

donde C es coulombio y m es metro.

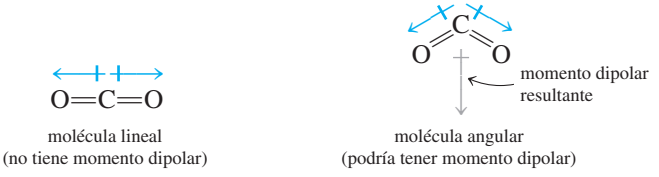
[1] Peter Joseph William Debye (1884-1966). Químico y físico estadounidense de origen alemán. Debye realizó contribuciones importantes al estudio de la estructura molecular, la química de los polímeros, el análisis de rayos X, y de disoluciones de electrólitos. Fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1936.

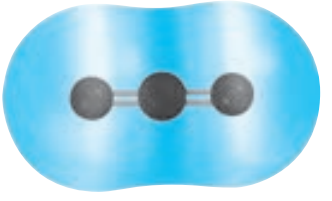


a) *b*)

Figura 8.3 Comportamiento de las moléculas polares *a*) en ausencia de un campo eléctrico externo y *b*) cuando el campo eléctrico está presente. Las moléculas no polares no se ven afectadas por un campo eléctrico.

Las moléculas diatómicas que contienen átomos de elementos *diferentes* (por ejemplo HCl, CO y NO) *tienen momento dipolar* y se dice que son ***moléculas polares***. Las moléculas diatómicas que contienen átomos del mismo elemento (por ejemplo H_2, O_2 y F_2) son ejemplos de ***moléculas no polares*** porque *no presentan momento dipolar*. El momento dipolar de una molécula formada por tres o más átomos está determinado tanto por la polaridad de sus enlaces como por su geometría. La presencia de enlaces polares no necesariamente implica que la molécula presenta un momento dipolar. El dióxido de carbono (CO_2), por ejemplo, es una molécula triatómica, por lo que su geometría puede ser lineal o angular:





Cada enlace carbono-oxígeno es polar con la densidad electrónica desplazada hacia el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. Sin embargo, la geometría lineal de la molécula hace que se cancelen los momentos de los dos enlaces.

Las flechas muestran el desplazamiento de la densidad electrónica desde el átomo de carbono, que es menos electronegativo, hasta el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. En cada caso, el momento dipolar de la molécula completa es la resultante de los dos *momentos de enlace*, es decir, de los momentos dipolares individuales de los enlaces polares C═O. El momento de enlace es una *cantidad vectorial*, lo que significa que tiene tanto magnitud como dirección. El momento dipolar es igual a la suma vectorial de los momentos de enlace. Los dos momentos de enlace en el CO_2 son iguales en magnitud. Debido a que tienen direcciones opuestas en una molécula lineal de CO_2, la suma o momento dipolar resultante es cero. Por otra parte, si el CO_2 fuera una molécula angular, los dos momentos de enlace se reforzarían parcialmente entre sí, de tal manera que la molécula presentaría un momento dipolar. Experimentalmente se ha encontrado que el dióxido de carbono no presenta momento dipolar. Como consecuencia, se concluye que la molécula de dióxido de carbono es lineal. La naturaleza lineal del dióxido de carbono se ha confirmado con otras mediciones experimentales.

El modelo RPECV predice que el CO_2 es una molécula lineal.

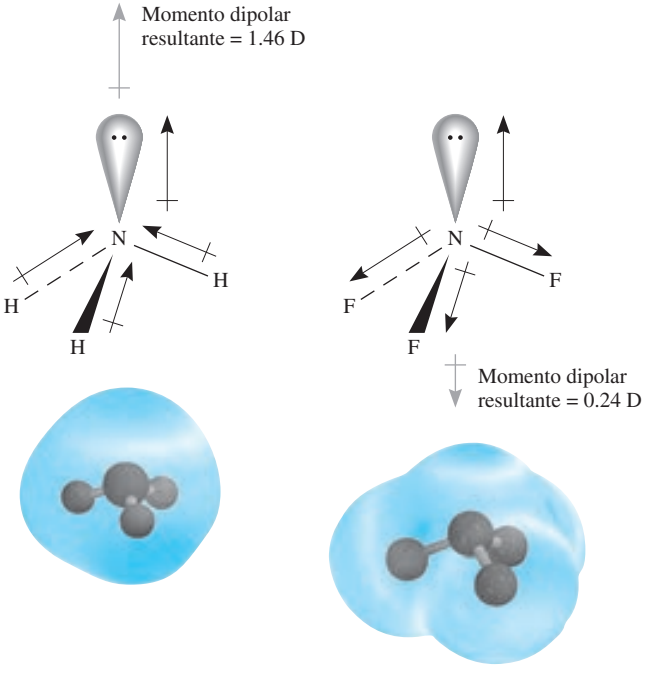


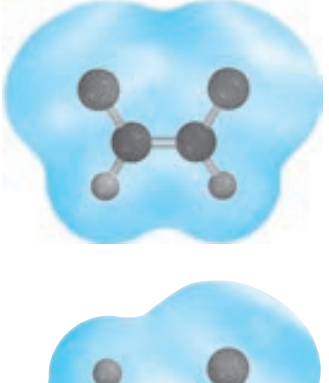
Figura 8.4 Momentos de enlace y los momentos dipolares resultantes en NH_3 y NF_3. Los mapas de potencial electrostático muestran las distribuciones de la densidad electrónica en estas moléculas.

TABLA 8.3 Momentos dipolares de algunas moléculas

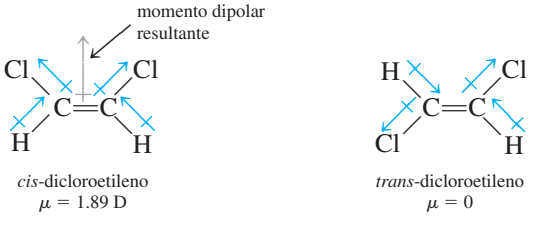
Molécula	Geometría	Momento dipolar
HF	Lineal	1.92
HCl	Lineal	1.08
HBr	Lineal	0.78
HI	Lineal	0.38
H_2O	Angular	1.87
H_2S	Angular	1.10
NH_3	Piramidal trigonal	1.46
SO_2	Angular	1.60

Ahora considere las moléculas de NH_3 y de NF_3 que se muestran en la figura 8.4. En ambos casos el átomo central de N tiene un par libre, cuya densidad de carga se aleja del átomo de nitrógeno. A partir de la figura 7.5 sabemos que el N es más electronegativo que el H, y que el F es más electronegativo que el N. Por esta razón, el desplazamiento de la densidad electrónica en el NH_3 es hacia el N, lo que contribuye a aumentar el momento dipolar, en tanto que los momentos de enlace de NF se alejan del átomo de N y juntos compensan la contribución del par libre hacia el momento dipolar. Por tanto, el momento dipolar resultante en el NH_3 es mayor que en el NF_3.

Los momentos dipolares se pueden utilizar para distinguir entre moléculas que tienen la misma fórmula pero estructuras diferentes. Por ejemplo, considere lo que sucede con las dos moléculas siguientes; ambas tienen la misma fórmula molecular ($C_2H_2Cl_2$) y el mismo número y tipo de enlaces, pero diferentes estructuras moleculares:



En el *cis*-dicloroetileno (parte superior), los momentos de enlace se refuerzan entre sí y la molécula es polar. Lo opuesto se observa para el *trans*-dicloroetileno y la molécula es no polar.



cis-dicloroetileno
$\mu = 1.89$ D

trans-dicloroetileno
$\mu = 0$

Debido a que el *cis*-dicloroetileno es una molécula polar y el *trans*-dicloroetileno no lo es, se pueden diferenciar fácilmente mediante la medición del momento dipolar. Además, como estudiaremos en el capítulo 9, la magnitud de las fuerzas intermoleculares está determinada parcialmente por el hecho de que las moléculas posean o no un momento dipolar. En la tabla 8.3 se muestran los momentos dipolares de algunas moléculas polares.

En el ejemplo 8.2 se muestra cómo predecir si una molécula posee un momento dipolar al conocer su geometría molecular.

EJEMPLO 8.2

Prediga si cada una de las siguientes moléculas tiene un momento dipolar: *a*) BrCl, *b*) BF_3 (plana trigonal), *c*) CH_2Cl_2 (tetraédrica).

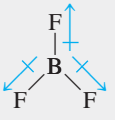
Estrategia Recuerde que el momento dipolar de una molécula depende tanto de la diferencia de las electronegatividades de los elementos presentes como de su geometría. Una molécula puede tener enlaces polares (si los átomos enlazados tienen diferentes electronegatividades), pero puede no tener un momento dipolar si tiene una geometría altamente simétrica.

(*continúa*)

Solución *a)* Como el cloruro de bromo es diatómico, tiene una geometría lineal. El cloro es más electronegativo que el bromo, así que el BrCl es polar con el cloro en el extremo negativo.

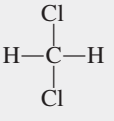
Por tanto, la molécula tiene un momento dipolar. De hecho, todas las moléculas diatómicas que contienen elementos diferentes poseen un momento dipolar.

b) Debido a que el flúor es más electronegativo que el boro, cada enlace B—F en el BF_3 (trifluoruro de boro) es polar y los tres momentos de enlace son iguales. Sin embargo, la simetría de una forma trigonal plana significa que los tres momentos de enlace se cancelan entre sí.

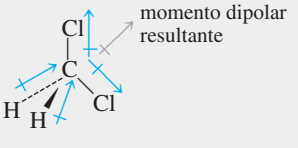


Una analogía sería empujar un objeto hacia las direcciones mostradas por los tres momentos de enlace. Si las fuerzas son iguales, el objeto no se moverá. En consecuencia, el BF_3 no tiene momento dipolar; es una molécula no polar.

c) La estructura de Lewis del CH_2Cl_2 (cloruro de metileno) es

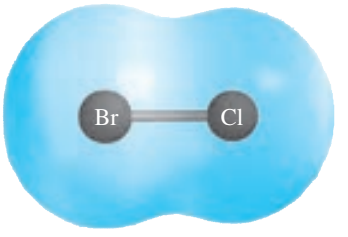


Esta molécula es similar al CH_4 en que tiene una forma tetraédrica. Sin embargo, como no todos los enlaces son idénticos, hay tres diferentes ángulos de enlace: HCH, HCCl y ClCCl. Estos ángulos de enlace son cercanos, pero no iguales, a 109.5°. Debido a que el cloro es más electronegativo que el carbono, el cual a su vez es más electronegativo que el hidrógeno, los momentos de enlace no se cancelan y la molécula posee un momento dipolar:

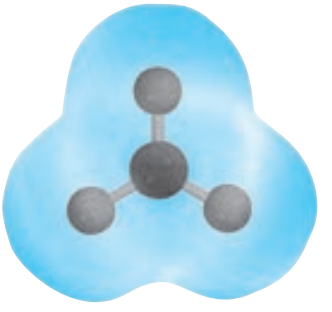


Por tanto, el CH_2Cl_2 es una molécula polar.

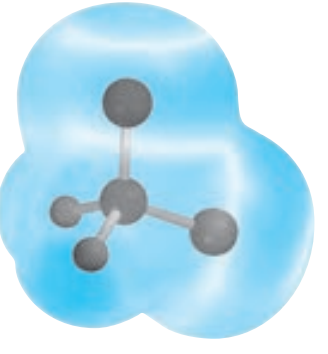
Ejercicio de práctica ¿La molécula $AlCl_3$ tiene un momento dipolar?



El mapa del potencial electrostático de BrCl muestra que la densidad electrónica se desplaza hacia el átomo de Cl.



El mapa del potencial electrostático muestra que la densidad electrónica está distribuida simétricamente en una molécula de BF_3.



Mapa del potencial electrostático del CH_2Cl_2. La densidad electrónica se desplaza hacia los átomos electronegativos de Cl.

Revisión de conceptos

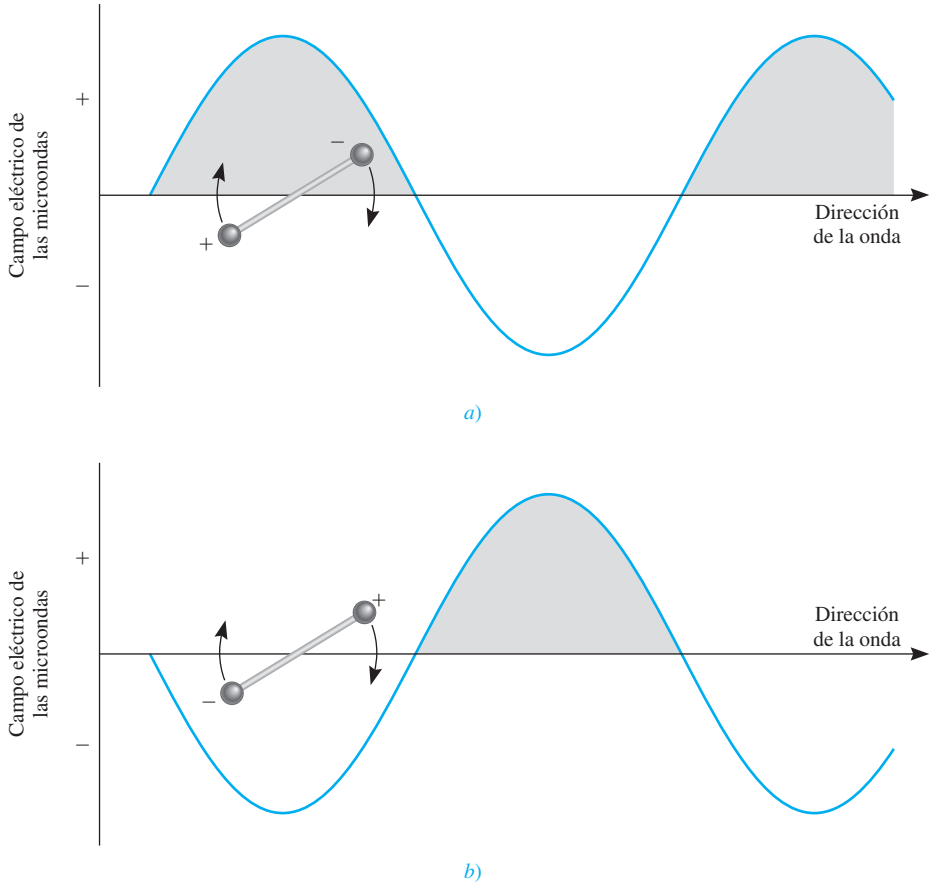
El dióxido de carbono tiene una geometría lineal y es no polar. Sin embargo sabemos que la molécula ejecuta movimientos de inclinación y alargamiento que crean el momento dipolar. ¿Cómo conciliaría estas descripciones contradictorias acerca del CO_2?

QUÍMICA *en acción*

Los hornos de microondas: el momento dipolar en acción

En los últimos 30 años el horno de microondas se ha vuelto un aparato indispensable. La tecnología de las microondas permite cocinar y descongelar alimentos con mucha mayor rapidez que con los hornos convencionales. ¿Cómo pueden las microondas calentar los alimentos tan rápidamente?

En el capítulo 5 estudiamos que las microondas son una forma de radiación electromagnética (vea la figura 5.3). Un magnetrón, inventado durante la Segunda Guerra Mundial cuando la tecnología radar se estaba desarrollando, genera las microondas. El magnetrón es un cilindro hueco encerrado en un imán con forma de herradura. En el centro del cilindro se encuentra una barra que funciona como cátodo. Las paredes del cilindro actúan como un ánodo. Cuando se calienta, el cátodo emite electrones que viajan hacia el ánodo. El campo magnético obliga a los electro-



Interacción entre el componente de campo eléctrico de las microondas y una molécula polar. *a*) El extremo negativo del dipolo sigue la propagación de la onda (la región positiva) y gira en dirección de las manecillas del reloj. *b*) Si después de que la molécula ha girado a una nueva posición, la radiación también se ha movido a su siguiente ciclo, el extremo positivo del dipolo se moverá a la región negativa de la onda mientras el extremo negativo es repelido. Por tanto, la molécula girará con mayor rapidez. No podría presentarse interacción alguna con moléculas no polares.

8.3 Teoría de enlace valencia

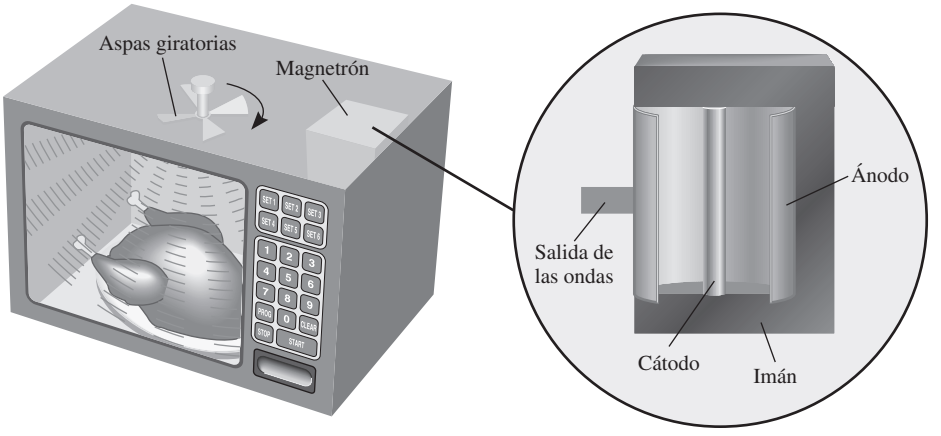
El modelo de RPECV, basado sobre todo en las estructuras de Lewis, proporciona un método relativamente sencillo y directo para predecir la geometría de las moléculas. Pero, como observamos antes, la teoría de Lewis del enlace químico no explica con claridad por qué existen los enlaces químicos. La idea de relacionar la formación de un enlace covalente con el aparea-

nes a moverse en una trayectoria circular. Este movimiento de partículas cargadas genera microondas, las cuales se ajustan a una frecuencia de 2.45 GHz (2.45×10^9 Hz) para cocinar. Un "tubo de salida" dirige las microondas al compartimento para cocinar. Las aspas giratorias del ventilador distribuyen las microondas por todo el horno.

La acción de cocinar en un horno de microondas es resultado de la interacción entre el componente del campo eléctrico de la radiación con las moléculas polares, en su mayor parte agua, contenidas en los alimentos. Todas las moléculas rotan a temperatura ambiente. Si la frecuencia de la radiación y de la rotación molecular son iguales, la energía se puede transferir de las microondas a la molécula polar. Como resultado, la molécula rotará con mayor rapidez. Esto es lo que sucede en un gas. En estado condensado (por ejemplo en los alimentos), una molécula no puede rotar libremente. Sin embargo, sigue experimentando un torque (una fuerza que provoca la rotación) que tiende a alinear su momento dipolar con el campo de oscilación de la microonda. En consecuencia, hay una fricción entre las moléculas, que aparece como calor en los alimentos.

La razón de que el horno de microondas pueda cocinar alimentos tan rápidamente se debe a que las moléculas no polares no absorben la radiación, y por tanto ésta puede alcanzar diferentes partes de los alimentos al mismo tiempo (según la cantidad de agua presente, las microondas pueden penetrar los alimentos a una profundidad de varias pulgadas). En un horno convencional, el calor puede afectar el centro de los alimentos sólo por conducción (es decir, mediante la transferencia del calor desde las moléculas calientes del aire hacia las moléculas más frías del alimento, capa por capa), lo cual constituye un proceso muy lento.

Los siguientes puntos son relevantes para la operación de un horno de microondas. Los recipientes de plástico y los de vidrio Pyrex no contienen moléculas polares y por tanto no les afecta la radiación de las microondas (el poliestireno y ciertos plásticos no se pueden utilizar en los hornos de microondas debido a que se funden por el calor de los alimentos). Por otra parte, los metales reflejan las microondas, por tanto protegen a los alimentos, y posiblemente hacen que regrese la suficiente energía al emisor de microondas que sufre una sobrecarga. Debido a que las microondas pueden inducir una corriente en el metal, esta acción podría provocar que salten chispas entre el contenedor y el fondo o las paredes del horno. Por último, a pesar de que las moléculas de agua en el hielo están inmovilizadas en una posición y por tanto no pueden girar, es posible descongelar los alimentos en un horno de microondas. La razón es que, a temperatura ambiente, se forma rápidamente en la superficie de los alimentos congelados una pequeña capa de agua líquida y las moléculas móviles en esa capa pueden absorber la radiación para comenzar el proceso de descongelado.



Un horno de microondas. Las microondas que genera el magnetrón son desviadas hacia todos los puntos del horno mediante las aspas giratorias del ventilador.

miento de electrones constituyó un paso en la dirección correcta, pero no avanzó lo suficiente. Por ejemplo, la teoría de Lewis describe un enlace sencillo entre los átomos de H en el H_2 y entre los átomos de F en el F_2 esencialmente de la misma forma, en función de un apareamiento de dos electrones. Sin embargo, estas dos moléculas tienen energías de disociación de enlace así como longitudes de enlace muy diferentes (436.4 kJ/mol y 74 pm para el H_2 y 150.6

kJ/mol y 142 pm para el F_2). Éste y otros hechos no pueden explicarse por medio de la teoría de Lewis. Para una explicación más completa de la formación del enlace químico debemos recurrir a la mecánica cuántica. De hecho, el estudio del enlace químico en la mecánica cuántica proporciona también un medio para comprender la geometría molecular.

Hasta la fecha se utilizan dos teorías mecánico-cuánticas para describir la formación del enlace covalente y la estructura electrónica de las moléculas. La *teoría de enlace valencia* (EV) supone que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. Esto permite tener en mente el esquema de los átomos individuales participando en la formación del enlace. La segunda teoría, denominada *teoría de orbitales moleculares* (OM), propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos. Ninguna teoría explica a la perfección todos los aspectos del enlace, pero cada una contribuye a la comprensión de muchas de las propiedades moleculares que se observan.

Empezaremos con el estudio de la teoría de enlace valencia considerando la formación de una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H. La teoría de Lewis describe el enlace H—H en términos del apareamiento de los dos electrones de los átomos de H. Según la teoría de enlace valencia, el enlace covalente H—H se forma como consecuencia del *traslapo* de los dos orbitales 1*s* de los átomos de H. Traslapo significa que los dos orbitales comparten una región común en el espacio.

Recuerde que un objeto tiene energía potencial debido a su posición.

¿Qué sucede cuando dos átomos de H se aproximan entre sí para formar un enlace? Al inicio, cuando los dos átomos están alejados lo suficiente, no hay interacción. Se dice que la energía potencial de este sistema (es decir, de los dos átomos de H) es cero. Conforme los átomos se aproximan uno al otro, cada electrón es atraído por el núcleo del otro átomo; al mismo tiempo, los electrones se repelen entre sí, y también los dos núcleos. Mientras los átomos todavía están separados, la atracción es mayor que la repulsión, por lo que la energía potencial del sistema *disminuye* (es decir, se vuelve negativa) a medida que los átomos se acercan (figura 8.5). Esta tendencia continúa hasta que la energía potencial alcanza un valor mínimo. En este punto, cuando el sistema tiene la energía potencial mínima, es más estable. Esta condición corresponde al traslapo máximo de los orbitales 1*s* y a la formación de la molécula de H_2, que es estable. Si la longitud entre los núcleos disminuyera aún más, la energía potencial aumentaría rápidamente y por último sería positiva como resultado del aumento de las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo. De acuerdo con la ley de la conservación de la energía, la disminución de la energía potencial, como resultado de la formación de H_2, debe estar acompañada por una liberación de energía. Los experimentos han demostrado que, a medida que se forma una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H, se libera calor. Lo contrario también

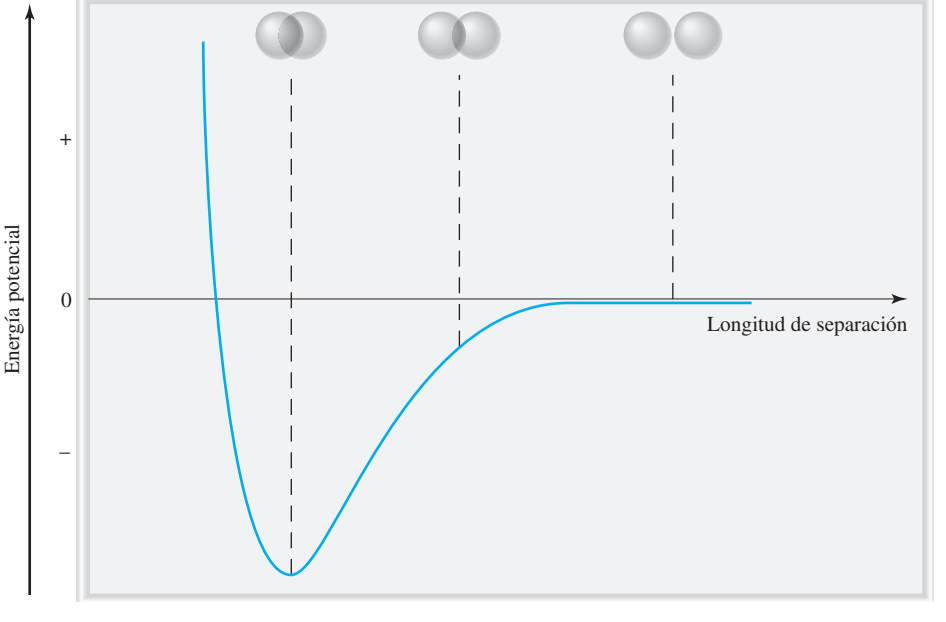


Figura 8.5 Cambio en la energía potencial de dos átomos de H con respecto de la longitud de separación. En el punto de energía potencial mínima, la molécula de H_2 se encuentra en su estado más estable y la longitud del enlace es de 74 pm. Las esferas representan los orbitales 1*s*.

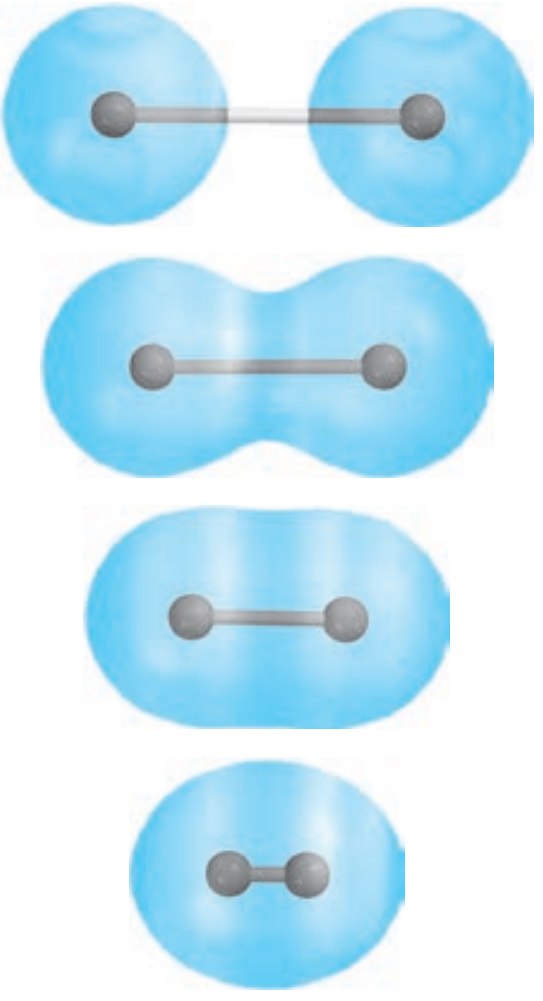


Figura 8.6 De arriba abajo: al aproximarse dos átomos de H entre sí, comienza la interacción de sus orbitales y cada electrón empieza a sentir la atracción del otro protón. La densidad electrónica se acumula de manera gradual en la región entre los dos núcleos. Por último, se forma una molécula estable de H_2 cuando la longitud entre los núcleos es de 74 pm.

es cierto. Para romper un enlace H — H se debe suministrar energía a la molécula. En la figura 8.6 se muestra otra manera de visualizar la formación de una molécula de H_2.

Así, la teoría de enlace valencia proporciona una visión más clara sobre la formación de los enlaces químicos que la teoría de Lewis. La teoría de enlace valencia establece que una molécula estable se forma a partir de la reacción entre los átomos cuando la energía potencial del sistema ha disminuido al mínimo; la teoría de Lewis ignora los cambios energéticos en la formación de los enlaces químicos.

El concepto del traslapo de orbitales atómicos se aplica de igual manera a otras moléculas diatómicas diferentes del H_2. Así, la molécula estable de F_2 se forma cuando los orbitales $2p$ (que contienen el electrón no apareado) de los dos átomos de F se traslapan para formar un enlace covalente. De manera semejante, la formación de la molécula de HF se explica a partir del traslapo del orbital $1s$ del H con el orbital $2p$ del F. En cada caso, la teoría de EV explica los cambios en la energía potencial a medida que cambia la longitud entre los átomos que reaccionan. Debido a que los orbitales implicados no siempre son del mismo tipo, puede verse por qué las energías de enlace y las longitudes de enlace son diferentes en H_2, F_2 y HF. Como se indicó antes, la teoría de Lewis analiza *todos* los enlaces covalentes de igual forma y no ofrece una explicación respecto de las diferencias entre los enlaces covalentes.

Revisión de conceptos

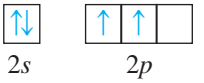
Compare la teoría de Lewis y la teoría de enlace valencia de los enlaces químicos.

8.4 Hibridación de orbitales atómicos

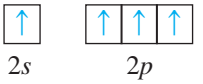
El concepto del traslapo de los orbitales atómicos también se aplica a moléculas poliatómicas. Sin embargo, un esquema satisfactorio del enlace también debe explicar la geometría molecular. Estudiaremos tres ejemplos de la explicación de EV para los enlaces en moléculas poliatómicas.

Hibridación sp^3

Considere la molécula de CH_4. Analizando sólo los electrones de valencia es posible representar el diagrama orbital del C como



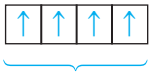
Debido a que el átomo de carbono tiene dos electrones desapareados (uno en cada uno de los dos orbitales 2*p*) en su estado fundamental, podría formar sólo dos enlaces con el hidrógeno. A pesar de que sí se conoce la especie CH_2, es muy inestable. Para explicar los cuatro enlaces C—H del metano, podemos promover (es decir, excitar energéticamente) un electrón del orbital 2*s* al 2*p*:



Ahora hay cuatro electrones desapareados en el C, que pueden formar los cuatro enlaces C—H. Sin embargo, la geometría no es la correcta porque tres de los ángulos de enlace HCH serían de 90° (recuerde que los tres orbitales 2*p* en el carbono son perpendiculares entre sí) y se sabe que *todos* los ángulos HCH son de 109.5°.

Para explicar los enlaces del metano, la teoría EV utiliza el concepto hipotético de los ***orbitales híbridos***, que son *orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo se combinan para prepararlos para la formación del enlace covalente.* ***Hibridación*** es el término que se utiliza para explicar la *mezcla de los orbitales atómicos en un átomo (por lo general el átomo central) para generar un conjunto de orbitales híbridos*. Para el carbono podemos generar cuatro orbitales híbridos equivalentes mezclando el orbital 2*s* con los tres orbitales 2*p*:

sp^3 se pronuncia "*s*-*p* tres".



Debido a que los nuevos orbitales se formaron a partir de un orbital *s* y tres orbitales *p*, reciben el nombre de orbitales híbridos sp^3. En la figura 8.7 se muestra la forma y la orientación de los orbitales sp^3. Estos cuatro orbitales híbridos están dirigidos hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular. En la figura 8.8 se muestra la formación de los cuatro enlaces covalentes entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales 1*s* del hidrógeno en el CH_4. Así, el CH_4 tiene forma tetraédrica y todos los ángulos HCH son de 109.5°. Observe que a pesar de que se requiere bastante energía para llevar a cabo la hibridación, se compensa por la energía que se libera con la formación de los enlaces C—H. (Recuerde que la formación de enlaces es un proceso exotérmico.)

La siguiente analogía es útil para comprender la hibridación. Suponga que tenemos un vaso con una disolución roja y tres vasos con una disolución azul y que el volumen de cada uno es de 50 mL. La disolución roja corresponde al orbital 2*s*, mientras que la disolución azul representa los tres orbitales 2*p*, y los cuatro volúmenes iguales simbolizan cuatro orbitales

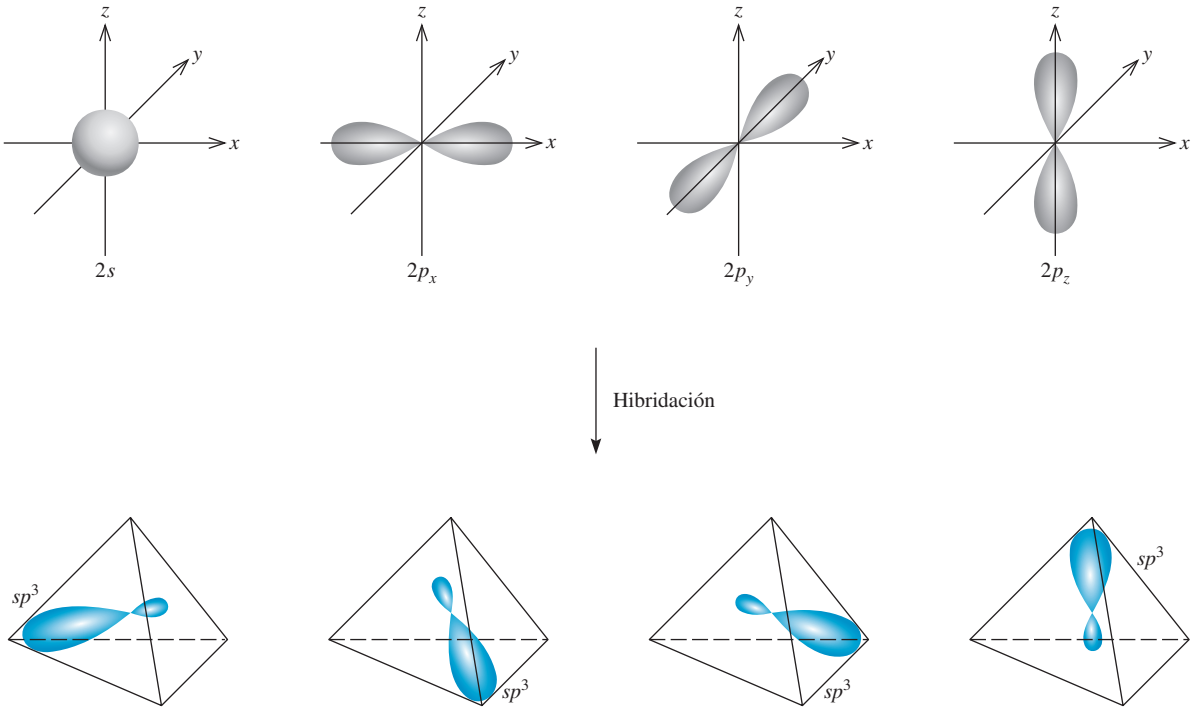
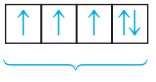


Figura 8.7 Formación de cuatro orbitales híbridos sp^3 a partir de un orbital 2*s* y tres orbitales 2*p*. Los orbitales sp^3 apuntan hacia los vértices de un tetraedro.

separados. Al mezclar las disoluciones se obtienen 200 mL de una disolución púrpura, que puede dividirse en cuatro porciones de 50 mL (es decir, el proceso de hibridación genera cuatro orbitales sp^3). Así como el color púrpura se forma a partir de los componentes rojo y azul de las disoluciones originales, los orbitales híbridos sp^3 poseen características de ambos orbitales, *s* y *p*.

El amoniaco (NH_3) es otro ejemplo de hibridación sp^3. En la tabla 8.1 se muestra que la distribución de los cuatro pares de electrones es tetraédrica, por lo que los enlaces en el NH_3 se explican suponiendo que el N, al igual que el C en el CH_4, presenta una hibridación sp^3. La configuración electrónica del N en su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^3$, por lo que el diagrama orbital para el átomo de N con hibridación sp^3 es



orbitales sp^3

Tres de los cuatro orbitales híbridos forman los enlaces covalentes N—H, en tanto que el cuarto orbital híbrido contiene el par libre del nitrógeno (figura 8.9). La repulsión entre el par de electrones libres y los electrones de los orbitales enlazantes hace que disminuyan los ángulos de enlace HNH de 109.5° a 107.3°.

Es importante comprender la relación entre la hibridación y el modelo RPECV. Utilizamos la hibridación para describir el esquema de enlace una vez que se ha predicho la distribución de los pares de electrones utilizando el modelo RPECV. Si dicho modelo predice una distribución tetraédrica de los pares de electrones, suponemos que ocurrió una hibridación de un orbital *s* y tres orbitales *p* para formar cuatro orbitales híbridos sp^3. Los siguientes ejemplos muestran otros tipos de hibridación.

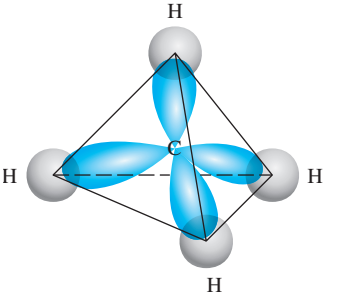


Figura 8.8 Formación de cuatro enlaces entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales 1*s* de los hidrógenos, en el CH_4. Los lóbulos más pequeños no se muestran.

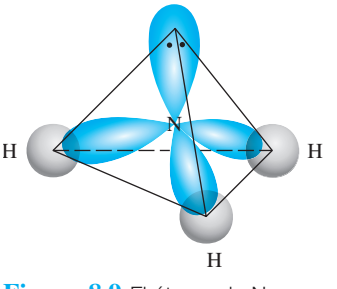


Figura 8.9 El átomo de N con hibridación sp^3 en el NH_3. Tres orbitales híbridos sp^3 forman enlaces con los átomos de H. El cuarto orbital está ocupado por el par libre del nitrógeno.

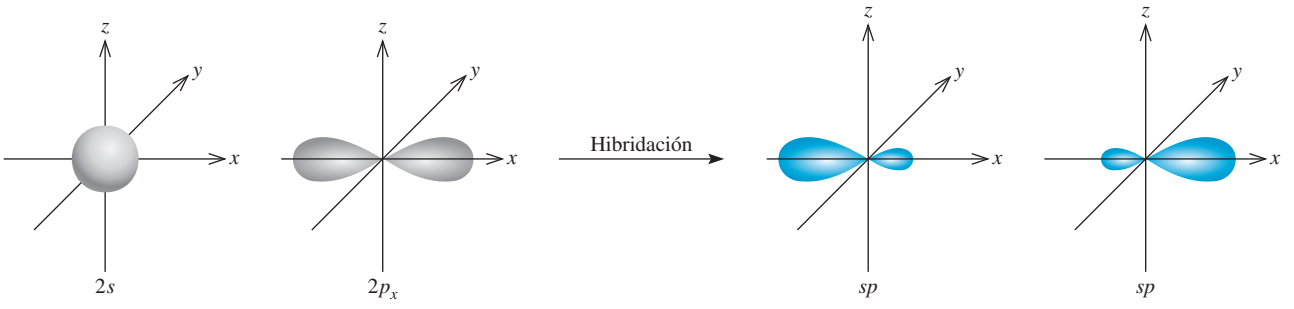
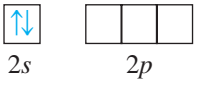


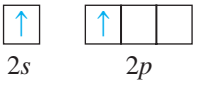
Figura 8.10 Formación de los orbitales híbridos *sp*.

Hibridación *sp*

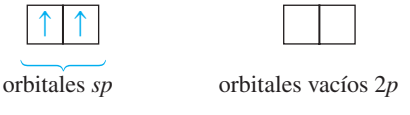
El modelo RPECV predice que el cloruro de berilio ($BeCl_2$) es una molécula lineal. El diagrama orbital para los electrones de valencia del Be es



Sabemos que el Be en estado fundamental no forma enlaces covalentes con el Cl porque sus electrones están apareados en el orbital 2*s*. Así que recurrimos a la hibridación para explicar el comportamiento de los enlaces del Be. Primero promovemos un electrón del orbital 2*s* a un orbital 2*p*, de lo que resulta



Ahora el Be tiene dos orbitales disponibles para el enlace, el 2*s* y el 2*p*. Sin embargo, si dos átomos de Cl se combinan con el Be en este estado excitado, un átomo de Cl compartiría un electrón 2*s*; en tanto que el otro Cl compartiría un electrón 2*p*, formándose dos enlaces BeCl no equivalentes. Este esquema contradice las evidencias experimentales. En la molécula real de $BeCl_2$, los dos enlaces BeCl son idénticos en todos los aspectos. Así, los orbitales 2*s* y 2*p* se deben mezclar, o llevar a cabo una hibridación, para formar dos orbitales híbridos *sp* equivalentes:

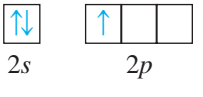


En la figura 8.10 se observan la forma y orientación de los orbitales *sp*. Estos dos orbitales híbridos se encuentran en la misma línea, el eje *x*, por lo que el ángulo entre ellos es de 180°. Cada uno de los enlaces BeCl está formado por el traslapo de un orbital híbrido *sp* del Be a un orbital 3*p* del Cl, y la molécula de $BeCl_2$ resultante tiene una geometría lineal (figura 8.11).

Figura 8.11 La geometría lineal del $BeCl_2$ se puede explicar suponiendo que el Be tiene hibridación *sp*. Los dos orbitales híbridos *sp* se traslapan con los orbitales 3*p* de los dos cloros para formar dos enlaces covalentes.

Hibridación sp^2

A continuación analizaremos la molécula de BF_3 (trifluoruro de boro). Sabemos, con base en el modelo RPECV, que tiene una geometría plana. Al considerar sólo los electrones de valencia, el diagrama orbital del B es



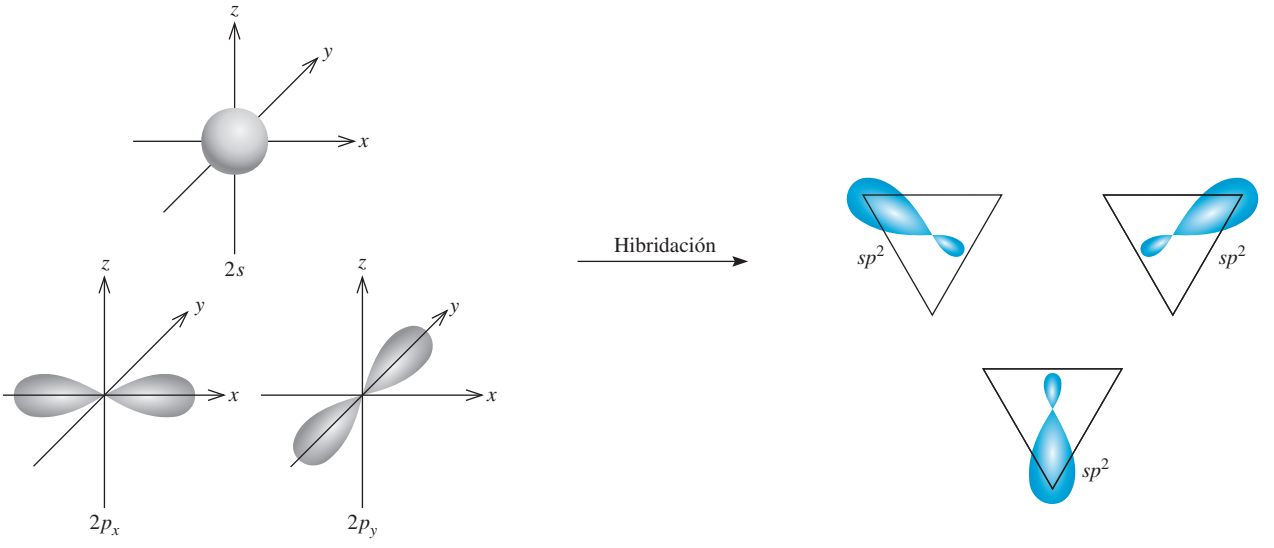
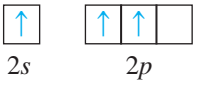


Figura 8.12 Formación de orbitales híbridos sp^2.

Primero promovemos un electrón 2*s* a un orbital vacío 2*p*:



Mezclando el orbital 2*s* con los dos orbitales 2*p* se generan tres orbitales híbridos sp^2:

sp^2 se pronuncia "*s-p* dos".

Estos tres orbitales sp^2 están en un plano, y el ángulo entre cualquier par de ellos es de 120° (figura 8.12). Cada uno de los enlaces BF se forma a partir del traslapo entre un orbital híbrido sp^2 del boro y un orbital 2*p* del flúor (figura 8.13). La molécula de BF_3 es plana, con todos los ángulos FBF iguales a 120°. Este resultado concuerda con los datos experimentales y también con las predicciones del modelo de RPECV.

Es probable que haya observado una relación interesante entre la hibridación y la regla del octeto. Independientemente del tipo de hibridación, un átomo que empieza con un orbital *s* y tres orbitales *p* poseerá cuatro orbitales, suficientes para acomodar un total de ocho electrones en un compuesto. Para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica, ocho es el número máximo de electrones que puede acomodar cualquiera de ellos en la capa de valencia. Ésta es la razón por la que los elementos del segundo periodo por lo general obedecen la regla del octeto.

La situación es diferente para un átomo de un elemento del tercer periodo. Si sólo utilizamos los orbitales 3*s* y 3*p* del átomo para formar orbitales híbridos en una molécula, se cumple la regla del octeto. Sin embargo, en algunas moléculas el mismo átomo puede utilizar uno o más de los orbitales 3*d* además de los orbitales 3*s* y 3*p* para formar orbitales híbridos. En estos casos no se cumple la regla del octeto. Más adelante analizaremos ejemplos específicos de la participación de los orbitales 3*d* en la hibridación.

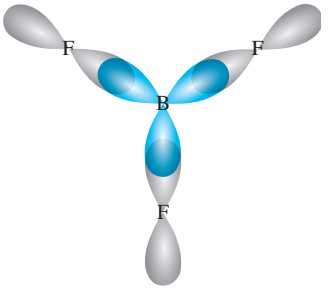


Figura 8.13 Los orbitales híbridos sp^2 del boro se traslapan con los orbitales 2*p* del flúor. La molécula de BF_3 es plana y todos los ángulos del FBF son de 120°.

Para resumir el estudio sobre la hibridación, tenemos que:

- El concepto de hibridación no se aplica a átomos aislados. Es un modelo teórico que se utiliza sólo para explicar el enlace covalente.
- La hibridación es la mezcla de por lo menos dos orbitales atómicos no equivalentes, por ejemplo orbitales *s* y *p*. Como consecuencia, un orbital híbrido no es un orbital atómico puro. Los orbitales híbridos y los orbitales atómicos puros tienen formas muy diferentes.
- El número de orbitales híbridos generados es igual al número de orbitales atómicos puros que participan en el proceso de hibridación.
- La hibridación requiere energía; sin embargo, el sistema recupera de sobra esta energía durante la formación del enlace.
- Los enlaces covalentes en las moléculas y en los iones poliatómicos se forman a partir del traslapo de orbitales híbridos, o de orbitales híbridos con orbitales puros. Como consecuencia, el esquema de hibridación en el enlace está aún dentro del contexto de la teoría de enlace valencia; suponemos que los electrones de una molécula ocupan orbitales híbridos de los átomos individuales.

En la tabla 8.4 se presenta un resumen de las hibridaciones *sp*, sp^2 y sp^3 (así como otros tipos de hibridación que estudiaremos más adelante).

Procedimiento para la hibridación de orbitales atómicos

Antes de analizar la hibridación de los orbitales *d*, especificaremos lo que es necesario saber para aplicar la hibridación al enlace en las moléculas poliatómicas en general. En esencia, la hibridación amplía la teoría de Lewis y el modelo de RPECV. Para asignar una hibridación conveniente al átomo central de una molécula debemos tener cierta idea sobre la geometría de la molécula. Los pasos son los siguientes:

1. Se dibuja la estructura de Lewis de la molécula.
2. Se predice la distribución global de los pares de electrones (tanto los pares enlazantes como los pares libres) utilizando el modelo RPECV (vea la tabla 8.1).
3. Se deduce la hibridación del átomo central relacionando la distribución de los pares de electrones con la distribución de los orbitales híbridos que se indica en la tabla 8.4.

El ejemplo 8.3 muestra este procedimiento.

EJEMPLO 8.3

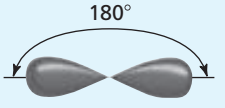
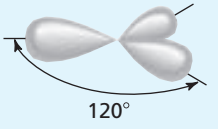
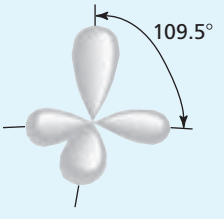
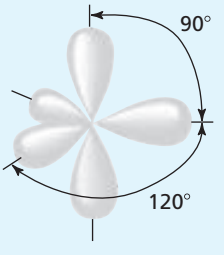
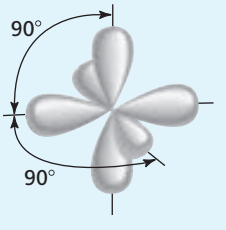
Determine el estado de hibridación del átomo central (subrayado) en cada una de las siguientes moléculas: *a*) $\underline{Be}H_2$, *b*) $\underline{Al}I_3$ y *c*) $\underline{P}F_3$. Describa el proceso de hibridación y determine la geometría molecular en cada caso.

Estrategia Los pasos para determinar la hibridación del átomo central en una molécula son:

dibuje la estructura de Lewis de la molécula → utilice RPECV para determinar la distribución de los pares de electrones alrededor del átomo central (tabla 8.1) → utilice la tabla 8.4 para determinar el estado de hibridación del átomo central

(*continúa*)

TABLA 8.4 Orbitales híbridos importantes y su forma

Orbitales atómicos puros del átomo central	Hibridación del átomo central	Número de orbitales híbridos	Forma de los orbitales híbridos	Ejemplos
s, p	*sp*	2	 Lineal	$BeCl_2$
s, p, p	sp^2	3	 Plana trigonal	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	 Tetraédrica	CH_4, NH_4^+
s, p, p, p, d	sp^3d	5	 Bipiramidal trigonal	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	 Octaédrica	SF_6

BeH_2

Solución *a)* La configuración electrónica para el estado fundamental del Be es $1s^2 2s^2$ y el átomo de Be tiene dos electrones de valencia. La estructura de Lewis del BeH_2 es

$$H—Be—H$$

Hay dos pares enlazantes alrededor de Be; por tanto, la distribución de los pares de electrones es lineal. Llegamos a la conclusión de que el Be utiliza orbitales híbridos *sp* al enlazarse con el H, debido a que los orbitales *sp* tienen una distribución lineal (vea la tabla 8.4). El proceso de hibridación se puede concebir como sigue: en primer lugar, dibujamos un diagrama orbital para el estado fundamental del Be:

2*s* 2*p*

Al promover un electrón 2*s* al orbital 2*p*, obtenemos el estado excitado:

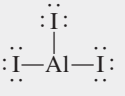
2*s* 2*p*

Entonces, los orbitales 2*s* y 2*p* se mezclan para formar dos orbitales híbridos:

orbitales *sp* orbitales vacíos 2*p*

Los dos enlaces Be—H se forman mediante el traslapo de los orbitales *sp* del Be con los orbitales 1*s* de los átomos de H. Por tanto, el BeH_2 es una molécula lineal.

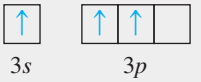
b) La configuración electrónica para el estado fundamental del Al es $[Ne]3s^2 3p^1$. Por tanto, el átomo de Al tiene tres electrones de valencia. La estructura de Lewis para el AlI_3 es:



Hay tres pares de electrones alrededor de Al; por tanto, la distribución de los pares de electrones es plana trigonal. Podemos concluir que el Al utiliza orbitales híbridos sp^2 en los enlaces con el I debido a que los orbitales sp^2 tienen una disposición trigonal plana (vea la tabla 8.4). El diagrama orbital para el estado fundamental del átomo de Al es

3*s* 3*p*

Al promover un electrón 3*s* al orbital 3*p* obtenemos el siguiente estado excitado:



3*s* 3*p*

Entonces, los orbitales 3*s* y 3*p* se mezclan para formar tres orbitales híbridos sp^2

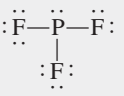
orbitales sp^2 orbitales vacíos 3*p*

(*continúa*)

AlI_2

Los orbitales híbridos sp^2 se traslapan con los orbitales 5*p* del I para formar tres enlaces covalentes Al—I. Predecimos que la molécula de AlI_3 es trigonal plana y que todos los ángulos IAlI son de 120°.

c) La configuración electrónica para el estado fundamental del P es $[Ne]3s^23p^3$. Por tanto, el átomo de P tiene cinco electrones de valencia. La estructura de Lewis del PF_3 es



Hay cuatro pares de electrones alrededor del P; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica. Concluimos que el P utiliza orbitales híbridos sp^3 en sus enlaces con el F, debido a que los orbitales sp^3 tienen una distribución tetraédrica (vea la tabla 8.4). Se puede deducir que el proceso de hibridación tiene lugar como sigue: el diagrama orbital del átomo de P en el estado fundamental es

Al mezclar los orbitales 3*s* y 3*p*, obtenemos 4 orbitales híbridos sp^3.

Como en el caso del NH_3, uno de los orbitales híbridos sp^3 se utiliza para acomodar el par libre en el P. Los otros tres orbitales híbridos sp^3 forman enlaces covalentes P—F con los orbitales 2*p* del F. Podemos decir que la geometría de la molécula será piramidal trigonal; el ángulo FPF debe ser un poco menor de 109.5°.

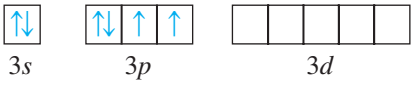
PF_3

Ejercicio de práctica Determine el estado de hibridación de los átomos subrayados en los siguientes compuestos: *a*) $\underline{Si}Br_4$ y *b*) $\underline{B}Cl_3$.

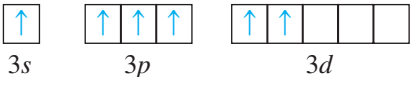
Hibridación de orbitales *s*, *p* y *d*

Hemos visto que la hibridación explica claramente los enlaces que implican orbitales *s* y *p*. Sin embargo, para los elementos del tercer periodo en adelante no siempre es posible explicar la geometría molecular suponiendo sólo la hibridación de los orbitales *s* y *p*. Para comprender la formación de moléculas con geometría bipiramidal trigonal y octaédrica, por ejemplo, debemos incluir los orbitales *d* en el concepto de hibridación.

Considere la molécula de SF_6 como ejemplo. En la sección 8.1 vimos que esta molécula tiene una geometría octaédrica, que es también la distribución de los seis pares de electrones. En la tabla 8.4 se muestra que el átomo de S, en el SF_6, tiene una hibridación sp^3d^2. La configuración electrónica del S en el estado fundamental es $[Ne]3s^23p^4$. Al enfocarnos sólo en los electrones de valencia, tenemos el diagrama orbital siguiente:



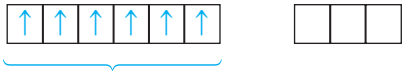
Debido a que la energía del subnivel 3*d* es muy cercana a la energía de los subniveles 3*s* y 3*p*, podemos promover electrones de 3*s* y de 3*p* a dos de los orbitales 3*d*:



SF_6

sp^3d^2 se pronuncia "*sp* tres *d* dos".

Al mezclar el orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y dos orbitales 3*d*, se generan seis orbitales híbridos sp^3d^2:



orbitales sp^3d^2 orbitales vacíos 3*d*

Los seis enlaces S—F se forman a partir del traslapo de los orbitales híbridos del átomo de S con los orbitales 2*p* de los átomos de F. Debido a que hay 12 electrones alrededor del átomo de S, se viola la regla del octeto. La utilización de los orbitales *d*, además de los orbitales *s* y *p* para formar un octeto expandido (vea la sección 7.9) es un ejemplo de *expansión de la capa de valencia*. Los elementos del segundo periodo, a diferencia de los del tercer periodo, no tienen niveles de energía 2*d*, por lo que nunca pueden expandir su capa de valencia. (Recuerde que cuando $n = 2$, $l = 0$ y 1, por lo que sólo se tienen orbitales 2*s* y 2*p*.) Como consecuencia, los elementos del segundo periodo nunca podrán estar rodeados por más de ocho electrones en ninguno de sus compuestos.

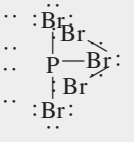
En el ejemplo 8.4 se muestra la expansión de la capa de valencia de un elemento del tercer periodo.

EJEMPLO 8.4

Describa el estado de hibridación del fósforo en el pentabromuro de fósforo (PBr_5).

Estrategia Se sigue el mismo procedimiento mostrado en el ejemplo 8.3.

Solución La configuración electrónica para el estado fundamental del P es $[Ne]3s^23p^3$. Por tanto, el átomo de P tiene cinco electrones de valencia. La estructura de Lewis del PBr_5 es



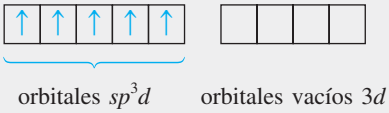
Hay cinco pares de electrones alrededor del P; por tanto, la distribución de los pares de electrones es bipiramidal trigonal. Podemos concluir que el P utiliza orbitales híbridos sp^3d en sus enlaces con el Br, debido a que los orbitales híbridos sp^3d tienen una distribución bipiramidal trigonal (vea la tabla 8.4). El proceso de hibridación se puede concebir como sigue: el diagrama orbital del átomo de P en estado fundamental es

3*s* 3*p* 3*d*

Al promover un electrón 3*s* al orbital 3*d* se obtiene el siguiente estado excitado:

3*s* 3*p* 3*d*

Al mezclar un orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y uno 3*d* se generan cinco orbitales híbridos sp^3d:



orbitales sp^3d orbitales vacíos 3*d*

Estos orbitales híbridos se traslapan con los orbitales 4*p* del Br para formar cinco enlaces covalentes P—Br. Como no hay pares libres en el átomo de P, la geometría del PBr_5 es bipiramidal trigonal.

Ejercicio de práctica Describa el estado de hibridación del Se en el SeF_6.

PBr_5

Problema similar: 8.40.

Revisión de conceptos

¿Cuál es la hibridación de Xe en XeF_4? (Vea el ejemplo 7.12.)

8.5 Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples

El concepto de hibridación también es útil para moléculas con enlaces dobles y triples. Considere como ejemplo la molécula de etileno, C_2H_4. En el ejemplo 8.1 vimos que el C_2H_4 contiene un enlace doble carbono-carbono y que tiene una geometría plana. Es posible comprender tanto la geometría como el enlace si consideramos que cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^2. En la figura 8.14 se muestran los diagramas orbitales de este proceso de hibridación. Suponemos que sólo los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ se combinan con el orbital $2s$, y que el orbital $2p_z$ permanece sin cambio. En la figura 8.15 se muestra que el orbital $2p_z$ es perpendicular al plano de los orbitales híbridos. Ahora bien, ¿cómo explicar el enlace entre los átomos de carbono? Como se muestra en la figura 8.16*a*), cada átomo de carbono utiliza tres orbitales híbridos sp^2 para formar los dos enlaces con los orbitales $1s$ de los hidrógenos y un enlace con el orbital híbrido sp^2 del átomo de C adyacente. Además, los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de C que no participaron en la hibridación forman otro enlace, por traslapo lateral [figura 8.16*b*)].

Existe una diferencia entre los dos tipos de enlaces covalentes en el C_2H_4. Los tres enlaces formados por cada átomo de C en la figura 8.16*a*) son ***enlaces sigma*** (***enlaces*** σ), es decir, *enlaces covalentes formados a partir del traslapo de orbitales extremo con extremo; la densidad electrónica está concentrada entre los núcleos de los átomos enlazados*. El segundo tipo se llama ***enlace pi*** (***enlace*** π), que se define como *un enlace covalente formado a partir del traslapo lateral de los orbitales; la densidad electrónica se concentra por arriba y por debajo del plano que forman los núcleos de los átomos enlazados*. Los dos átomos de C forman un enlace pi, como se muestra en la figura 8.16*b*). Como consecuencia de la formación de este enlace pi, la molécula de etileno tiene una geometría plana. En la figura 8.16*c*) se muestra la orientación de los enlaces sigma y pi. La figura 8.17 representa otra manera de visualizar la molécula plana de C_2H_4, así como la formación del enlace pi. A pesar de que generalmente se representa un enlace doble carbono-carbono como C═C (como en una estructura de Lewis), es importante recordar que los dos enlaces son de tipos diferentes: uno es un enlace sigma y el otro un enlace pi. De hecho, las entalpías de enlace de los enlaces pi y sigma carbono-carbono son de aproximadamente 270 kJ/mol y 350 kJ/mol, respectivamente.

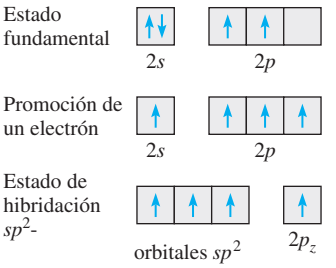


Figura 8.14 La hibridación sp^2 de un átomo de carbono. El orbital $2s$ se mezcla sólo con dos orbitales $2p$ para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes. Este proceso deja un electrón en el orbital sin hibridación, el orbital $2p_z$.

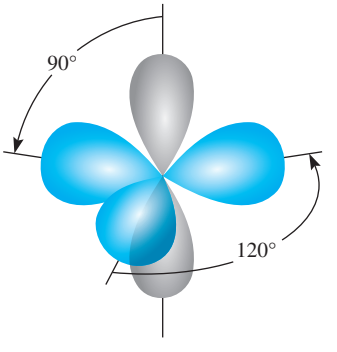


Figura 8.15 En la molécula de C_2H_4 cada átomo de carbono tiene tres orbitales híbridos sp^2 (color) y un orbital sin hibridar $2p_z$ (gris), el cual es perpendicular al plano de los orbitales híbridos.

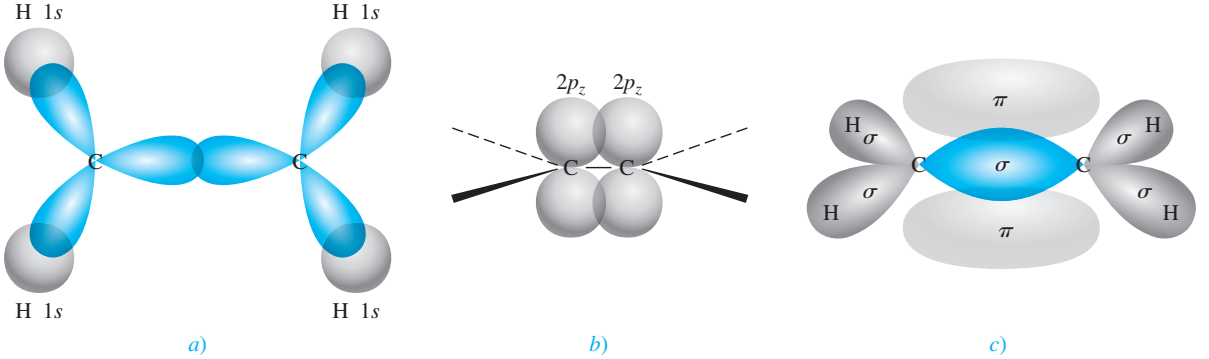
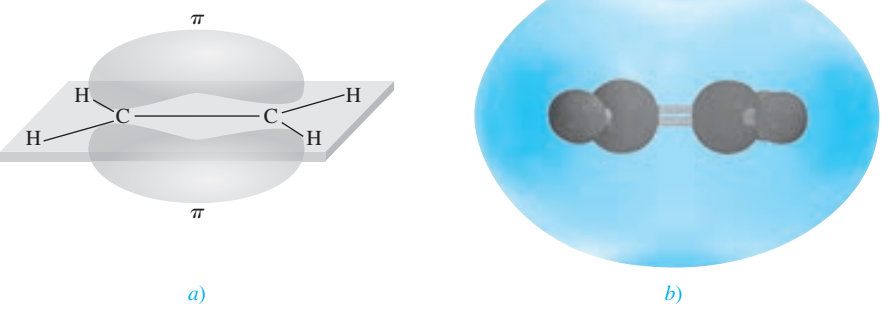


Figura 8.16 Enlaces en el etileno, C_2H_4. *a*) Vista superior de los enlaces sigma entre los átomos de carbono y entre los átomos de carbono e hidrógeno. Todos los átomos se encuentran en el mismo plano, lo que hace que el C_2H_4 sea una molécula plana. *b*) Vista lateral que muestra cómo los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono se traslapan produciendo un enlace pi. Las líneas continuas, con rayas y en forma de cuña muestran las direcciones de los enlaces sigma. *c*) Las interacciones en *a*) y *b*) llevan a la formación de los enlaces sigma y del enlace pi en el etileno. Observe que el enlace pi se encuentra por encima y por debajo del plano de la molécula.



a) *b)*

Figura 8.17 *a*) Otra vista de la formación del enlace pi en la molécula de C_2H_4. Observe que los seis átomos están en el mismo plano. El traslapo de los orbitales $2p_z$ es el que ocasiona que la molécula adopte una estructura plana. *b*) Mapa del potencial electrostático del C_2H_4.

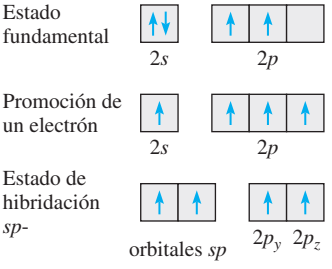
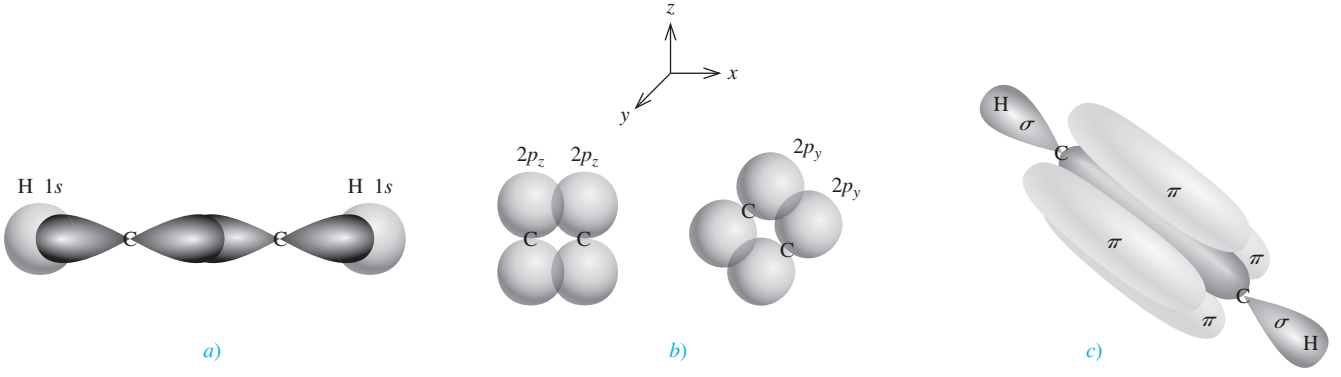


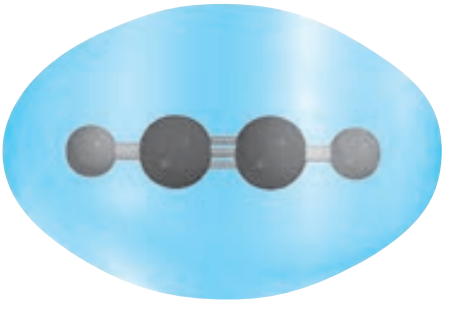
Figura 8.18 La hibridación *sp* de un átomo de carbono. El orbital 2*s* está mezclado sólo con un orbital 2*p* para formar dos orbitales híbridos *sp*. Este proceso deja a un electrón en cada uno de los dos orbitales 2*p* sin hibridación, es decir, los orbitales $2p_y$ y $2p_z$.

La molécula de acetileno (C_2H_2) contiene un enlace triple carbono-carbono. Debido a que la molécula es lineal, podemos explicar esta geometría y los enlaces suponiendo que cada átomo de carbono tiene hibridación *sp*, por la mezcla del orbital 2*s* con el orbital $2p_x$ (figura 8.18). Como se muestra en la figura 8.19, los dos orbitales híbridos *sp* de cada átomo de carbono forman un enlace sigma con el orbital 1*s* de un hidrógeno y otro enlace sigma con el otro átomo de C. Además, se forman dos enlaces pi por el traslapo lateral de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ que no participaron en la hibridación. Así, el enlace C≡C está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.

La siguiente regla ayuda a predecir la hibridación en moléculas que contienen enlaces múltiples: si el átomo central forma un enlace doble, tiene hibridación sp^2; si forma dos enlaces dobles o un enlace triple, tendrá hibridación *sp*. Observe que esta regla sólo se aplica a átomos de elementos del segundo periodo. Los átomos de elementos del tercer periodo en adelante que forman enlaces múltiples presentan un esquema más complicado que no se analizará aquí.



a) *b)* *c)*

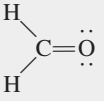


d)

Figura 8.19 Enlaces en el acetileno, C_2H_2. *a*) Vista superior que muestra el traslapo del orbital *sp* con el orbital 1*s* entre los átomos de C y H. Todos los átomos se encuentran a lo largo de una línea recta; por tanto, el acetileno es una molécula lineal. *b*) Vista lateral que muestra el traslapo de los dos orbitales $2p_y$ y de los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono, lo cual lleva a la formación de dos enlaces pi. *c*) Formación de los enlaces sigma y pi como resultado de las interacciones en *a*) y *b*). *d*) Mapa de potencial electrostático del C_2H_2.

EJEMPLO 8.5

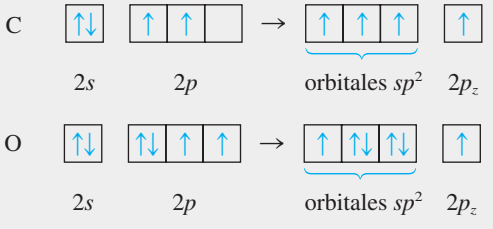
Describa los enlaces en la molécula de formaldehído cuya estructura de Lewis es



Suponga que el átomo de O tiene hibridación sp^2.

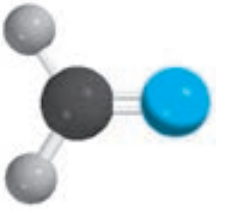
Estrategia Siga el procedimiento mostrado en el ejemplo 8.3.

Solución Hay tres pares de electrones alrededor del átomo de C; por tanto, la distribución de los pares de electrones es trigonal plana. (Recuerde que en el modelo RPECV el enlace doble se trata como un enlace sencillo.) Concluimos que el C utiliza orbitales híbridos sp^2 para los enlaces, debido a que los orbitales híbridos sp^2 tienen una distribución trigonal plana (vea la tabla 8.4). Podemos concebir el proceso de hibridación para C y O como sigue:



El carbono tiene un electrón en cada uno de sus tres orbitales sp^2, los cuales se utilizan para formar enlaces sigma con los átomos de H y el átomo de O. También hay un electrón en el orbital $2p_z$, el cual forma un enlace pi con el oxígeno. El oxígeno tiene dos electrones en dos de sus orbitales híbridos sp^2. Éstos son los pares libres del oxígeno. Su tercer orbital híbrido sp^2, con un electrón, se utiliza para formar un enlace sigma con el carbono. El orbital $2p_z$ (con un electrón) se traslapa con el orbital $2p_z$ del C para formar un enlace pi (figura 8.20).

Ejercicio de práctica Describa los enlaces en la molécula de cianuro de hidrógeno, HCN. Suponga que el N tiene *hibridación sp*.



CH_2O

Problemas similares: 8.36, 8.37, 8.39.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes pares de orbitales atómicos en los núcleos adyacentes pueden traslaparse para formar un enlace sigma?, ¿y un enlace pi? ¿Cuál no puede traslaparse (no enlazarse)? Considere que el eje x es el eje internuclear. *a*) $1s$ y $2s$, *b*) $1s$ y $2p_x$, *c*) $2p_y$ y $2p_y$, *d*) $3p_y$ y $3p_z$, *e*) $2p_x$ y $3p_x$.

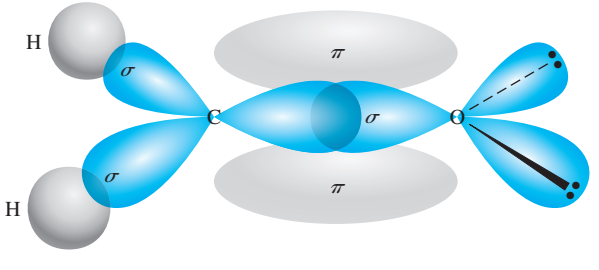


Figura 8.20 Enlaces en la molécula de formaldehído. Se forma un enlace sigma mediante el traslapo de un orbital híbrido sp^2 del carbono y de un orbital híbrido sp^2 del oxígeno; se forma un enlace pi a partir del traslapo de los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y oxígeno. Los dos pares libres del oxígeno se colocan en los otros dos orbitales sp^2 del oxígeno.

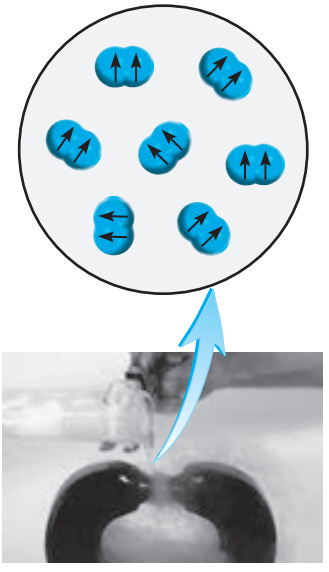


Figura 8.21 El oxígeno líquido queda atrapado entre los polos de un imán, debido a que las moléculas de O_2 son paramagnéticas, con dos espines paralelos.

8.6 Teoría de orbitales moleculares

La teoría de enlace valencia es una de las dos propuestas de la mecánica cuántica para explicar los enlaces en las moléculas. Explica, al menos cualitativamente, la estabilidad del enlace covalente en términos del traslapo de orbitales atómicos. Utilizando el concepto de hibridación, la teoría de enlace valencia puede explicar la geometría molecular predicha por el modelo RPECV. Sin embargo, la suposición de que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales, es sólo una aproximación, ya que cada electrón enlazante en una molécula debe estar en un orbital característico de la molécula como un todo.

En algunos casos la teoría de enlace valencia no explica satisfactoriamente algunas de las propiedades observadas de las moléculas. Considere la molécula del oxígeno, cuya estructura de Lewis es

$$\ddot{O}=\ddot{O}$$

De acuerdo con esta descripción, todos los electrones en el O_2 están apareados y la molécula debería ser diamagnética. Los experimentos han demostrado que la molécula de oxígeno es paramagnética, con dos electrones desapareados (figura 8.21). Este hallazgo sugiere una deficiencia fundamental en la teoría de enlace valencia, lo que justifica la búsqueda de una propuesta alternativa que explique las propiedades del O_2 y de otras moléculas que no justifica la teoría de enlace valencia.

En ocasiones, el magnetismo, así como otras propiedades de las moléculas, se explican mejor mediante otra propuesta de la mecánica cuántica llamada *teoría de orbitales moleculares (OM)*. La teoría de orbitales moleculares describe los enlaces covalentes en términos de ***orbitales moleculares***, que son el *resultado de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se enlazan y están relacionados con la molécula entera*. La diferencia entre un orbital molecular y un orbital atómico es que el orbital atómico está relacionado sólo con un átomo.

Revisión de conceptos

Una forma de explicar el hecho de que una molécula O_2 contenga dos electrones desapareados es dibujar la siguiente estructura de Lewis

$$\cdot\ddot{O}—\ddot{O}\cdot$$

Sugiera dos razones por las cuales esta estructura es deficiente.

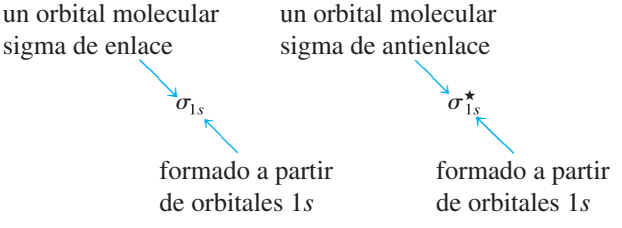
Orbitales moleculares de enlace y de antienlace

De acuerdo con la teoría OM, el traslapo de los orbitales 1*s* de dos átomos de hidrógeno conduce a la formación de dos orbitales moleculares: un orbital molecular de enlace y un orbital molecular de antienlace. Un ***orbital molecular de enlace*** tiene *menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron.* Un ***orbital molecular de antienlace*** tiene *mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron*. Como lo indican los nombres de "enlace" y "antienlace", el acomodo de electrones en un orbital molecular de enlace produce un enlace covalente estable, en tanto que el acomodo de electrones en un orbital molecular de antienlace produce un enlace inestable.

En los orbitales moleculares de enlace, la densidad electrónica es máxima entre los núcleos de los átomos que se enlazan. Por otra parte, en los orbitales moleculares de antienlace la densidad electrónica disminuye hasta cero entre los dos núcleos. Comprenderemos mejor esta diferencia si recordamos que los electrones en los orbitales tienen características de onda. Una

propiedad exclusiva de las ondas es que ondas del mismo tipo interactúan de tal manera que la onda resultante puede tener una amplitud mayor o menor. En el primer caso, la interacción recibe el nombre de *interferencia constructiva*; en el segundo, se trata de una *interferencia destructiva* (figura 8.22).

La formación de orbitales moleculares de enlace corresponde a una interferencia constructiva (el aumento de la amplitud es análogo al incremento de la densidad electrónica entre los dos núcleos). La formación de orbitales moleculares de antienlace corresponde a una interferencia destructiva (la disminución de la amplitud es análoga a la disminución de la densidad electrónica entre los dos núcleos). Las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales 1*s* en la molécula de H_2 conducen, entonces, a la formación de un orbital molecular sigma de enlace (σ_{1s}) y un orbital molecular sigma de antienlace ($\sigma^{\star}_{1s}$):



donde el asterisco representa un orbital molecular de antienlace.

En un ***orbital molecular sigma*** (de enlace o de antienlace) *la densidad electrónica se concentra simétricamente en torno a la línea internuclear de los átomos que se enlazan*. Dos electrones en un orbital molecular sigma forman un enlace sigma (vea la sección 8.5). Recuerde que un enlace covalente sencillo (como H—H o F—F) casi siempre es un enlace sigma.

En la figura 8.23 se muestra el *diagrama de niveles de energía del orbital molecular*, es decir, los niveles de energía relativos de los orbitales generados en la formación de la molécula de H_2, y las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales 1*s*. Observe que en el orbital molecular de antienlace hay un *nodo* entre los núcleos, lo que significa densidad electrónica de cero. Los núcleos se repelen entre sí debido a sus cargas positivas, en lugar de mantenerse unidos. Los electrones en los orbitales moleculares de antienlace tienen mayor energía (y menor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados. Por otra parte, los

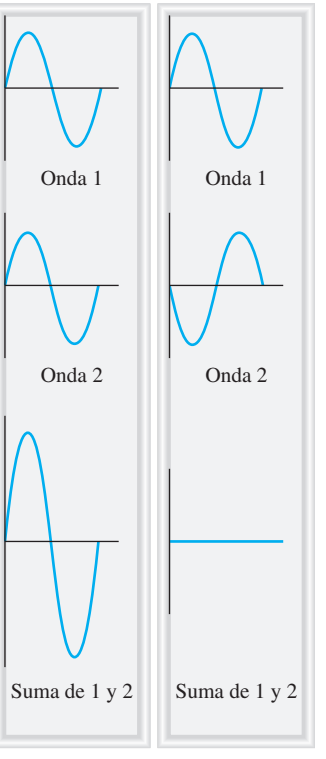


Figura 8.22 Interferencia constructiva *a*) e interferencia destructiva *b*) de dos ondas de la misma longitud de onda y amplitud.

Los dos electrones en el orbital molecular sigma están apareados. El principio de exclusión de Pauli se aplica tanto a moléculas como a átomos.

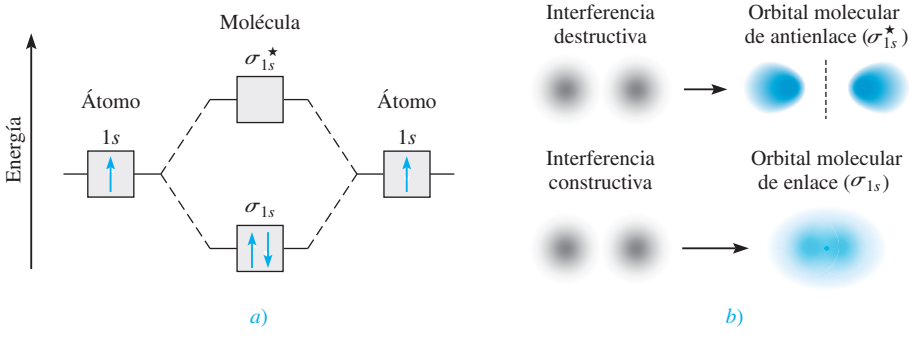


Figura 8.23 *a*) Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y de antienlace en la molécula de H_2. Advierta que los dos electrones en el orbital σ_{1s} deben tener espines opuestos de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Recuerde que cuanto más alta sea la energía del orbital molecular, menos estables serán los electrones en ese orbital molecular. *b*) Las interferencias destructiva y constructiva entre los orbitales 1*s* de los dos hidrógenos llevan a la formación de un orbital molecular de enlace y uno de antienlace. En el orbital molecular de enlace hay aumento de la densidad electrónica entre los núcleos, la cual actúa como un "pegamento" cargado negativamente para mantener unidos los núcleos cargados positivamente. En el orbital molecular de antienlace existe un plano nodal entre los núcleos, donde la densidad electrónica es cero.

electrones en los orbitales moleculares de enlace tienen menor energía (y por tanto mayor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados.

A pesar de que hemos utilizado la molécula de hidrógeno para mostrar la formación de los orbitales moleculares, el concepto se aplica de igual manera a otras moléculas. En la molécula de H_2 se consideró sólo la interacción entre los orbitales 1*s*; en el caso de moléculas más complejas necesitamos considerar otros orbitales atómicos. No obstante, para todos los orbitales *s* el tratamiento es el mismo que para los orbitales 1*s*. Así, la interacción entre dos orbitales 2*s* o 3*s* se puede entender en los términos del diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares y la formación de los orbitales moleculares de enlace y de antienlace que se muestran en la figura 8.23.

Para los orbitales *p*, el proceso es más complejo porque pueden interactuar entre sí de dos formas diferentes. Por ejemplo, dos orbitales 2*p* pueden aproximarse entre sí a través de sus extremos para producir un orbital molecular sigma de enlace y un orbital molecular sigma de antienlace, como se muestra en la figura 8.24*a*). De manera alternativa, dos orbitales *p* pueden traslaparse lateralmente para generar un orbital molecular pi de enlace y otro de antienlace [figura 8.24*b*)].

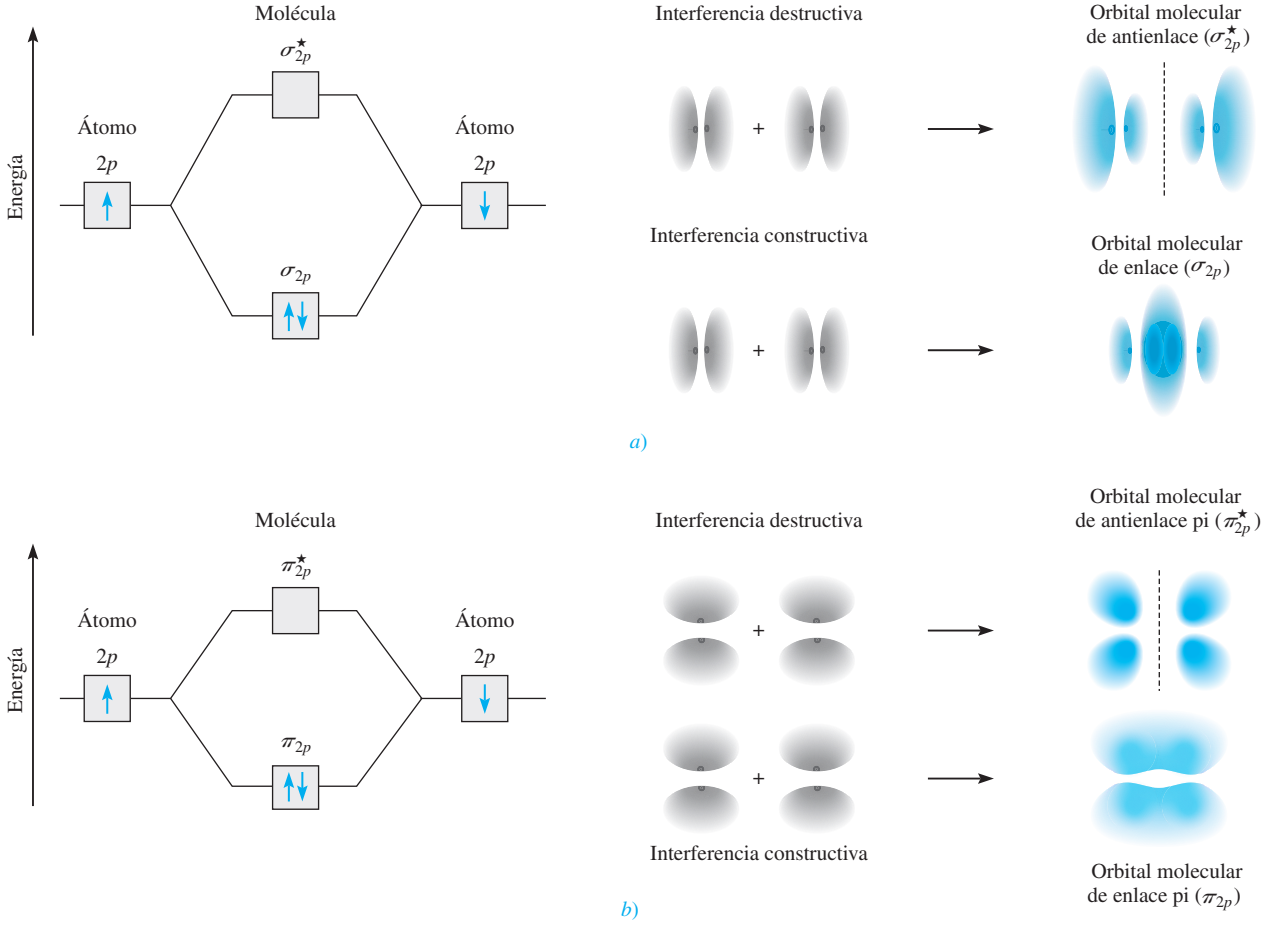


Figura 8.24 Dos posibles interacciones entre dos orbitales *p* equivalentes y los orbitales moleculares correspondientes. *a*) Cuando los orbitales se traslapan extremo con extremo, se forma un orbital molecular sigma de enlace y uno sigma de antienlace. *b*) Cuando los orbitales se traslapan lateralmente, se forma un orbital molecular pi de enlace y un orbital molecular pi de antienlace. Por lo general, un orbital molecular sigma de enlace es más estable que un orbital molecular pi de enlace, debido a que la interacción lateral lleva a un traslapo menor de los orbitales *p* en comparación con la interacción por los extremos. Asumimos que los orbitales $2p_x$ toman parte en la formación del orbital molecular sigma. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ pueden interactuar para formar sólo orbitales moleculares π. El comportamiento mostrado en *b*) representa la interacción entre los orbitales $2p_y$ o los orbitales $2p_z$. En ambos casos, la línea punteada representa un plano nodal entre los núcleos, donde la densidad electrónica es cero.

En un ***orbital molecular pi*** (de enlace o de antienlace), *la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de una línea imaginaria entre los dos núcleos que se enlazan*. Dos electrones en un orbital molecular pi forman un enlace pi (vea la sección 8.5). Un enlace doble casi siempre está constituido por un enlace sigma y un enlace pi; un enlace triple siempre está formado por un enlace sigma más dos enlaces pi.

un orbital molecular pi de enlace → π_{2p} ← formado a partir de orbitales $2p$

un orbital molecular sigma de antienlace → $\pi^{\star}_{2p}$ ← formado a partir de orbitales $2p$

8.7 Configuraciones de orbitales moleculares

Para comprender las propiedades de las moléculas debemos conocer cómo están distribuidos los electrones en los orbitales moleculares. El procedimiento para determinar la configuración electrónica de una molécula es análogo al que utilizamos para determinar la configuración electrónica de los átomos (vea la sección 5.8).

Reglas que rigen las configuraciones electrónicas moleculares y la estabilidad

Para escribir la configuración electrónica de una molécula, primero debemos acomodar los orbitales moleculares en orden creciente de energía. A continuación utilizamos las siguientes reglas para el llenado de los orbitales moleculares con electrones. Las reglas también ayudan a entender la estabilidad de los orbitales moleculares.

1. El número de orbitales moleculares que se forman siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Cuanto más estable es el orbital molecular de enlace, menos estable será el orbital molecular de antienlace correspondiente.
3. El llenado de los orbitales moleculares procede de menor a mayor energía. En una molécula estable, el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace siempre es mayor que el de los orbitales moleculares de antienlace porque los electrones se acomodan primero en los orbitales moleculares de enlace, que tienen menor energía.
4. Al igual que un orbital atómico, cada orbital molecular puede aceptar dos electrones con espín opuesto, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.
5. Cuando se agregan electrones a orbitales moleculares de la misma energía, la regla de Hund predice la distribución más estable; es decir, los electrones ocupan estos orbitales moleculares con espines paralelos.
6. El número de electrones en los orbitales moleculares es igual a la suma de todos los electrones de los átomos que se enlazan.

Las moléculas de hidrógeno y de helio

Más adelante en esta sección estudiaremos moléculas formadas por átomos de elementos del segundo periodo. Antes de ello es conveniente predecir las estabilidades relativas de las especies sencillas H_2^+, H_2^+, He_2 y He_2 mediante el diagrama de niveles de energía que se muestra en la figura 8.25. Los orbitales σ_{1s} y $\sigma^{\star}_{1s}$ pueden acomodar un máximo de cuatro electrones. El

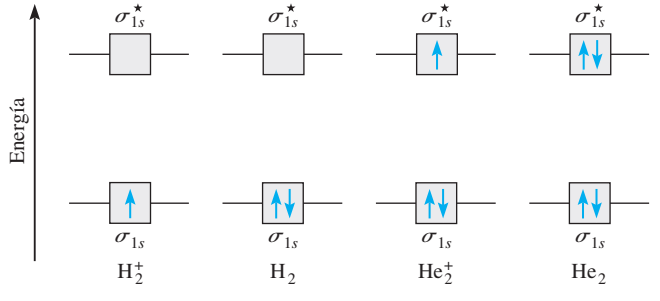


Figura 8.25 Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y de antienlace en H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2. En todas estas especies, los orbitales están formados por la interacción de dos orbitales 1*s*.

número total de electrones aumenta desde uno para el H_2^+ hasta cuatro para el He_2. El principio de exclusión de Pauli establece que cada orbital molecular puede acomodar un máximo de dos electrones con espines opuestos. En estos casos sólo consideraremos las configuraciones electrónicas en el estado fundamental.

Para comparar las estabilidades de estas especies determinamos su ***orden de enlace***, que se define como

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{número de electrones}\\ \text{en OM de enlace}\end{array} - \begin{array}{c}\text{número de electrones}\\ \text{en OM de antienlace}\end{array}\right) \qquad (8.2)$$

La medición cuantitativa de la fuerza de un enlace es la entalpía de enlace.

El orden de enlace indica la fuerza de un enlace. Por ejemplo, si hay dos electrones en el orbital molecular de enlace y ninguno en el orbital molecular de antienlace, el orden de enlace es de uno, lo que significa que hay un enlace covalente y que la molécula es estable. Observe que el orden de enlace puede tener un valor fraccionario, y que un orden de enlace de cero (o un valor negativo) significa que el enlace no tiene estabilidad y la molécula no puede existir. El orden de enlace sólo se utiliza cualitativamente con propósitos de comparación. Por ejemplo, un orbital molecular sigma de enlace con dos electrones y un orbital molecular pi de enlace con dos electrones tienen, cada uno, un orden de enlace de uno, a pesar de que estos dos enlaces difieren en fuerza de enlace (y en longitud de enlace) debido a las diferencias en la magnitud del traslapo de los orbitales atómicos.

Ahora ya podemos hacer predicciones con respecto de la estabilidad de H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2 (vea la figura 8.25). El ion molecular H_2^+ tiene sólo un electrón en el orbital σ_{1s}. Debido a que un enlace covalente consta de dos electrones en un orbital molecular de enlace, el H_2^+ tiene sólo la mitad de un enlace, o un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Así, predecimos que la molécula de H_2^+ puede ser una especie estable. La configuración electrónica del H_2^+ se escribe como $(\sigma_{1s})^1$.

El superíndice en $(\sigma_{1s})^1$ indica que hay un electrón en el orbital molecular sigma de enlace.

La molécula de H_2 tiene dos electrones, ambos localizados en el orbital σ_{1s}. De acuerdo con el esquema propuesto, dos electrones equivalen a un enlace completo; como consecuencia, la molécula de H_2 tiene un orden de enlace de uno, o un enlace covalente completo. La configuración electrónica del H_2 se escribe como $(\sigma_{1s})^2$.

Para el ion molecular He_2^+ se colocan los primeros dos electrones en el orbital molecular σ_{1s} y el tercer electrón en el orbital $\sigma_{1s}^\star$. Debido a que el orbital molecular de antienlace está desestabilizado, esperamos que He_2^+ sea menos estable que H_2. En términos generales, la inestabilidad debida al electrón del orbital $\sigma_{1s}^\star$ se cancela por la estabilidad de uno de los electrones σ_{1s}. El orden de enlace es $\frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{2}$ y la estabilidad global de He_2^+ es semejante a la de la molécula de H_2^+. La configuración electrónica de He_2^+ es $(\sigma_{1s}^\star)^2(\sigma_{1s})^1$.

En He_2 hay dos electrones en el orbital σ_{1s} y dos en el orbital $\sigma_{1s}^\star$, de forma que la molécula tendrá un orden de enlace de cero y no tendrá estabilidad. La configuración electrónica de He_2 será $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^\star)^2$.

En resumen, podemos acomodar estos ejemplos en orden decreciente de estabilidad:

$$H_2 > H_2^+,\ He_2^+ > He_2$$

Sabemos que la molécula de hidrógeno es una especie estable. Este sencillo método de orbitales moleculares predice que H_2^+ y He_2^+ también tienen cierta estabilidad, ya que ambos tienen un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Su existencia se ha confirmado experimentalmente. Se concluye que H_2^+ es ligeramente más estable que He_2^+, debido a que hay sólo un electrón en el ion molecular de hidrógeno y, en consecuencia, no hay repulsión electrón-electrón. Más aún, H_2^+ también tiene menor repulsión nuclear que He_2^+. Predijimos que He_2^+ no tendría estabilidad, pero en 1993 se demostró su existencia. La "molécula" es muy inestable y tiene sólo una existencia transitoria bajo condiciones creadas de forma especial.

Revisión de conceptos

Estime la entalpía de enlace (kJ/mol) del ion H_2^+.

Moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo

A continuación estudiaremos la configuración electrónica del estado fundamental de las moléculas formadas por elementos del segundo periodo. Sólo consideraremos el caso más sencillo, el de las ***moléculas diatómicas homonucleares***, o *moléculas diatómicas formadas por átomos del mismo elemento.*

En la figura 8.26 se muestra el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el primer miembro del segundo periodo, el Li_2. Estos orbitales moleculares se forman a partir del traslapo de los orbitales 1*s* y 2*s*. Utilizaremos este diagrama para todas las moléculas diatómicas, como veremos a continuación.

La situación es más compleja cuando en los enlaces también participan los orbitales *p*. Dos orbitales *p* pueden formar tanto un enlace sigma como un enlace pi. Puesto que hay tres orbitales *p* para cada átomo de un elemento del segundo periodo, reconocemos que a partir de una interacción constructiva se generarán un orbital molecular sigma y dos orbitales moleculares pi. El orbital molecular sigma se forma mediante el traslapo de los orbitales $2p_x$ a lo largo del eje internuclear, es decir, el eje *x*. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ son perpendiculares al eje *x* y se traslapan lateralmente para formar dos orbitales moleculares pi. Los orbitales moleculares se denominan orbitales σ_{2p_x}, π_{2p_y} y π_{2p_z}, donde los subíndices indican el orbital atómico que interviene en la formación del orbital molecular. Como se muestra en la figura 8.24, por lo general el traslapo de los dos orbitales *p* es mayor en un orbital molecular σ que en un orbital molecular π, por lo que esperamos que el primero tenga menor energía. Sin embargo, en realidad la energía de los orbitales moleculares aumenta como sigue:

$$\sigma_{1s} < \sigma^{\star}_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^{\star}_{2s} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi^{\star}_{2p_y} = \pi^{\star}_{2p_z} < \sigma^{\star}_{2p_z}$$

La inversión del orbital σ_{2p_x} con π_{2p_y} y π_{2p_z} se debe a interacciones complejas entre el orbital 2*s* de un átomo y el orbital 2*p* del otro. En términos de OM, se dice que hay una mezcla entre estos orbitales. La condición para la mezcla es que los orbitales 2*s* y 2*p* deben tener similar energía. Esta condición se cumple para las moléculas más ligeras B_2, C_2 y N_2 con el resultado de que el orbital σ_{2p_x} tenga mayor energía en relación con los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}, como ya se mostró. La mezcla es menos pronunciada para O_2 y F_2 de manera que el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} en estas moléculas.

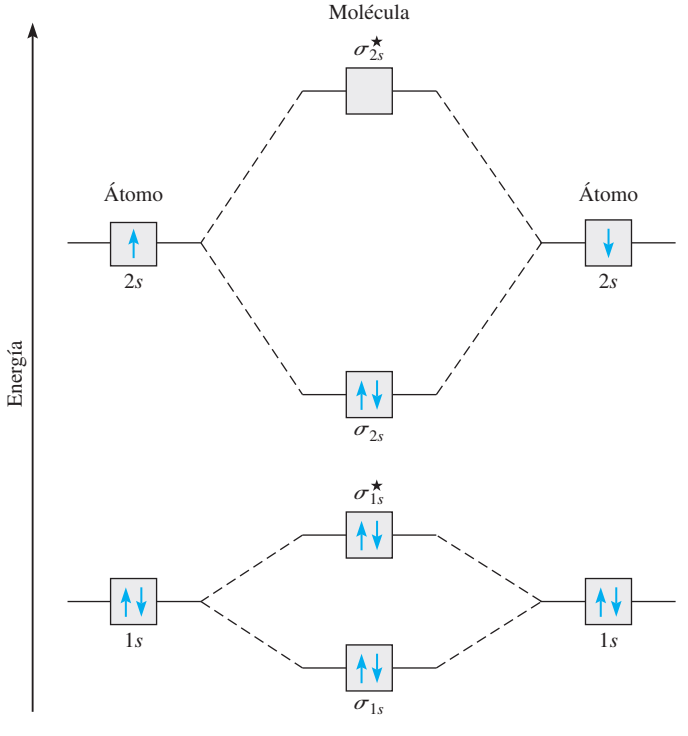


Figura 8.26 Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para la molécula de Li_2. Los seis electrones del Li_2 (la configuración electrónica del Li es $1s^2 2s^1$) están en los orbitales σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$ y σ_{2s}. Como hay dos electrones en cada uno de los orbitales σ_{1s} y $\sigma^{\star}_{1s}$ (como en el He_2), no hay un efecto neto de enlace o de antienlace. Por tanto, el enlace covalente sencillo en el Li_2 está formado por los dos electrones del orbital molecular de enlace σ_{2s}. Observe que aunque el orbital de antienlace ($\sigma^{\star}_{1s}$) tiene energía más alta y por tanto es menos estable que el orbital de enlace (σ_{1s}), este orbital de antienlace tiene menos energía y mayor estabilidad que el orbital de enlace σ_{2s}.

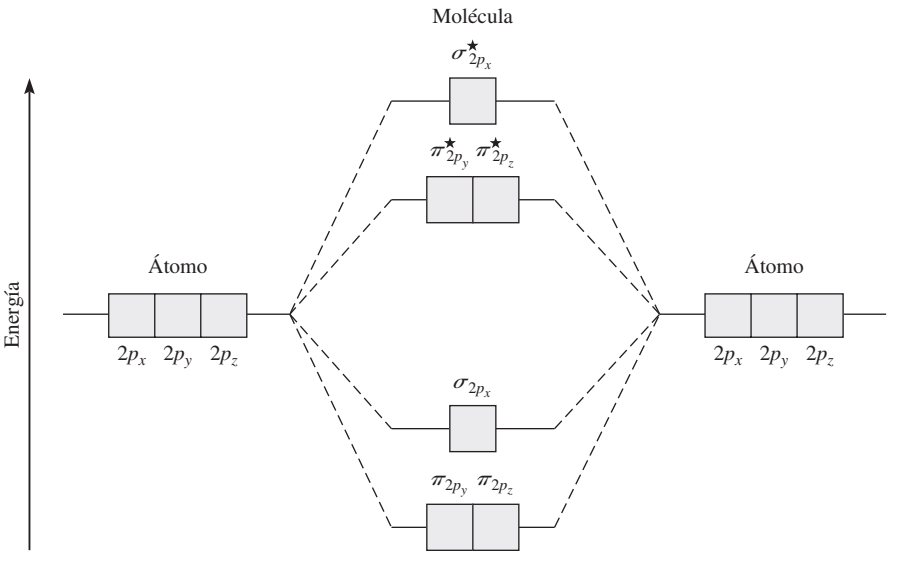


Figura 8.27 Diagrama general de niveles de energía de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo Li_2, Be_2, B_2, C_2 y N_2. Por simplicidad, los orbitales σ_{1s} y σ_{2s} se han omitido. Observe que en estas moléculas el orbital σ_{2p_x} tiene mayor energía que los orbitales π_{2p_y} o π_{2p_z}. Esto significa que los electrones en los orbitales σ_{2p_x} son menos estables que los que se encuentran en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}. Esta aberración surge de las diferentes interacciones entre los electrones en el orbital σ_{2p_x} por un lado, y en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} por el otro, con los electrones en los orbitales σ_s de menor energía. Para O_2 y F_2 el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que π_{2p_y} y π_{2p_z}.

Con estos conceptos y la figura 8.27, que muestra el orden de aumento de la energía de los orbitales moleculares $2p$, podemos escribir las configuraciones electrónicas y predecir las propiedades magnéticas, así como el orden de enlace de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo. Consideraremos algunos ejemplos.

La molécula de litio (Li_2)

La configuración electrónica del Li es $1s^2 2s^1$, por lo que el Li_2 tiene un total de seis electrones. De acuerdo con la figura 8.26, estos electrones se localizan en los orbitales moleculares σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$ y σ_{2s} (dos en cada uno). Los electrones de σ_{1s} y $\sigma^{\star}_{1s}$ no contribuyen en realidad al enlace en el Li_2. Así, la configuración electrónica de los orbitales moleculares del Li_2 es $(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$. Debido a que hay dos electrones más en los orbitales moleculares de enlace que en los de antienlace, el orden de enlace es 1 [vea la ecuación (8.2)]. Concluimos que la molécula de Li_2 es estable, y debido a que no tiene electrones con espines desapareados, debe ser diamagnética. De hecho, sabemos que existen las moléculas diamagnéticas de Li_2 en fase de vapor.

La molécula de carbono (C_2)

La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$; así, la molécula de C_2 tiene 12 electrones. Tomando como referencia las figuras 8.26 y 8.27 colocamos los últimos cuatro electrones del carbono en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}. En consecuencia, la configuración electrónica de C_2 es

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^{\star}_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$$

El orden de enlace es 2 y la molécula debe ser diamagnética. Nuevamente, se han detectado moléculas de C_2 diamagnéticas en fase de vapor. Observe que en el enlace doble del C_2 ambos enlace son pi debido a los cuatro electrones en los dos orbitales moleculares pi. En la mayoría de las otras moléculas, un enlace doble está formado por un enlace sigma y un enlace pi.

La molécula de oxígeno (O_2)

La configuración electrónica del O en estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^4$; así, hay 16 electrones en O_2. Utilizando el orden de aumento de energía de los orbitales moleculares que se analizó con anterioridad, escribimos la configuración electrónica del estado fundamental del O_2 como

TABLA 8.5 Propiedades de moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del segundo periodo*

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	
$\sigma^{\star}_{2p_x}$	☐	☐	☐	☐	☐	☐	$\sigma^{\star}_{2p_x}$
$\pi^{\star}_{2p_y}, \pi^{\star}_{2p_z}$	☐☐	☐☐	☐☐	☐☐	↑↑	↑↓↑↓	$\pi^{\star}_{2p_y}, \pi^{\star}_{2p_z}$
σ_{2p_x}	☐	☐	☐	↑↓	↑↓↑↓	↑↓↑↓	π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	☐☐	↑↑	↑↓↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2p_x}
$\sigma^{\star}_{2s}$	☐	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$\sigma^{\star}_{2s}$
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s}
Orden de enlace	1	1	2	3	2	1	
Longitud de enlace (pm)	267	159	131	110	121	142	
Entalpía de enlace (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Propiedades magnéticas	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	

* Por simplicidad, los orbitales σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$ se omiten. Estos dos orbitales tienen un total de cuatro electrones. Recuerde que para O_2 y F_2, el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que π_{2p_y} y π_{2p_z}.

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^{\star}_{2s})^2\,(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2\,(\pi^{\star}_{2p_y})^1(\pi^{\star}_{2p_z})^1$$

De acuerdo con la regla de Hund, los dos últimos electrones ingresan en los orbitales $\pi^{\star}_{2p_y}$ y $\pi^{\star}_{2p_z}$ con espines paralelos. Sin tomar en cuenta los orbitales σ_{1s} y σ_{2s} (debido a que su efecto neto sobre el enlace es de cero) calculamos el orden de enlace de O_2 por medio de la ecuación (8.2):

$$\text{orden de enlace} = \tfrac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Por tanto, la molécula de O_2 tiene un orden de enlace de 2 y es paramagnética. Esta predicción está de acuerdo con la observación experimental.

En la tabla 8.5 se resumen las propiedades generales de las moléculas diatómicas estables del segundo periodo.

En el ejemplo 8.6 se muestra cómo la teoría de OM ayuda a predecir las propiedades moleculares de los iones.

EJEMPLO 8.6

El ion N_2^+ se puede preparar bombardeando una molécula de N_2 con electrones acelerados. Prediga las siguientes propiedades del N_2^+: *a*) configuración electrónica, *b*) orden de enlace, *c*) propiedades magnéticas y *d*) longitud de enlace relativa a la longitud del enlace del N_2 (¿es más largo o más corto?).

Estrategia Con base en la tabla 8.5 podemos deducir las propiedades de los iones generados a partir de moléculas homonucleares. ¿Cómo depende la estabilidad de una molécula del número de electrones en los orbitales moleculares de enlace o de antienlace? ¿De qué orbital molecular se desprendió el electrón para formar el ion N_2 a partir del N_2? ¿Qué propiedades determinan si una especie es diamagnética o paramagnética?

Solución Con base en la tabla 8.5 podemos deducir las propiedades de los iones generados a partir de moléculas diatómicas homonucleares.

a) Dado que N_2^+ tiene un electrón menos que el N_2, su configuración electrónica es

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^1$$

b) El orden de enlace de N_2 se encuentra mediante la ecuación (8.2):

$$\text{orden de enlace} = \tfrac{1}{2}(9 - 4) = 2.5$$

c) El N_2^+ tiene un electrón desapareado, de manera que es paramagnético.

d) Debido a que los electrones en los orbitales moleculares de enlace son responsables de mantener los átomos unidos, el N_2^+ debe tener un enlace más débil y, por tanto, más largo que el N_2. (De hecho la longitud de enlace del N_2^+ es de 112 pm, en comparación con 110 pm para el N_2.)

Verificación Como un electrón se desprende de un orbital molecular de enlace, esperamos que el orden de enlace disminuya. El ion N_2^+ tiene un número impar de electrones (13), así que debe ser paramagnético.

Ejercicio de práctica ¿Cuál de las siguientes especies tiene mayor longitud de enlace: F_2 o F_2^-?

8.8 Orbitales moleculares deslocalizados

Hasta ahora hemos estudiado el enlace químico sólo en términos de pares de electrones. Sin embargo, las propiedades de una molécula no siempre se pueden explicar con exactitud con una sola estructura. Uno de estos casos lo constituye la molécula de O_3, estudiada en la sección 7.8. En ese momento el dilema se resolvió introduciendo el concepto de resonancia. En esta sección abordaremos el problema de otra forma, aplicando el modelo de los orbitales moleculares. Al igual que en la sección 7.8 utilizaremos como ejemplos la molécula de benceno y el ion carbonato. Observe que en el estudio del enlace en las moléculas o iones poliatómicos es conveniente, primero, determinar el estado de hibridación de los átomos presentes (modelo de enlace valencia) seguido por la formación de los orbitales moleculares apropiados.

La molécula de benceno

El benceno (C_6H_6) es una molécula plana hexagonal con los átomos de carbono situados en los seis vértices. Todos los enlaces carbono-carbono son iguales en longitud y en fuerza, al igual que todos los enlaces carbono-hidrógeno, y todos los ángulos CCC y HCC son de 120°. Como consecuencia, cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y forman tres enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y con un átomo de hidrógeno (figura 8.28). Esta distribución deja un orbital $2p_z$ de cada átomo de carbono sin participar en la hibridación y perpendicular al plano de la molécula de benceno, o al *anillo bencénico*, como se le llama a menudo. Tal descripción se asemeja a la configuración del etileno (C_2H_4), analizada en la sección 8.5, excepto porque en este caso hay seis orbitales $2p_z$ que no participaron en la hibridación, dispuestos en una distribución cíclica.

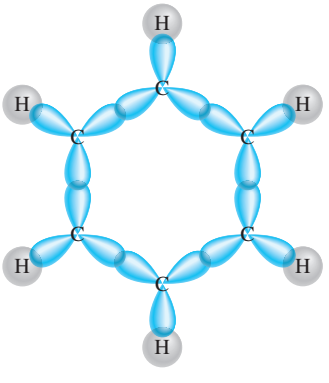


Figura 8.28 Estructura de los enlaces sigma en la molécula del benceno. Cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 y forma enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y otro enlace sigma con un átomo de hidrógeno.

Debido a su orientación y forma semejantes, cada orbital $2p_z$ se traslapa con otros dos, uno de cada átomo de carbono adyacente. De acuerdo con las reglas mostradas en la sección 8.7, la interacción de seis orbitales $2p_z$ conduce a la formación de seis orbitales moleculares pi, de los cuales tres son de enlace y tres de antienlace. Por tanto, una molécula de benceno en su estado fundamental tiene seis electrones en los tres orbitales moleculares pi de enlace, dos electrones con los espines apareados en cada orbital (figura 8.29).

A diferencia de los orbitales moleculares pi de enlace del etileno, los del benceno forman ***orbitales moleculares deslocalizados***, ya que *no están confinados entre dos átomos enlazados adyacentes, sino que en realidad están dispersos sobre tres o más átomos*. Como consecuencia, los electrones que se encuentran en cualquiera de estos tres orbitales tienen libertad para

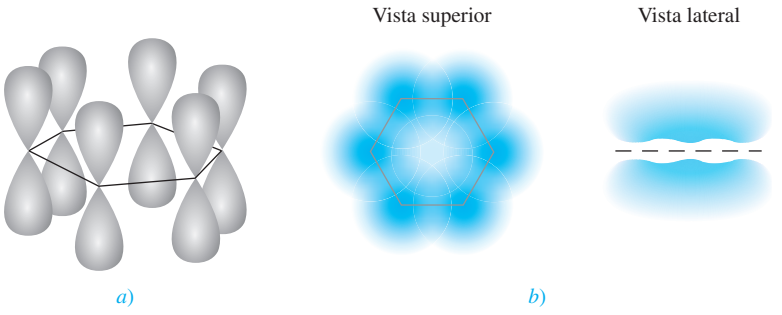
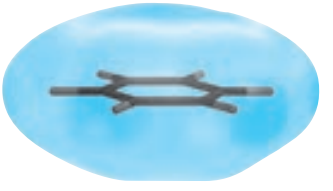


Figura 8.29 *a*) Los seis orbitales $2p_z$ en los átomos de carbono en el benceno. *b*) El orbital molecular deslocalizado formado a partir del traslapo de los orbitales $2p_z$. El orbital molecular deslocalizado posee una simetría pi y se localiza por encima y por debajo del plano del anillo bencénico. En realidad, estos orbitales $2p_z$ se pueden combinar de seis maneras diferentes para producir tres orbitales moleculares de enlace y tres de antienlace. El que se muestra aquí es el más estable.

moverse alrededor del anillo bencénico. Por esta razón, la estructura del benceno algunas veces se representa como

en la cual el círculo indica que los enlaces pi entre los átomos de carbono no están confinados a pares individuales de átomos; más aún, la densidad de los electrones pi está uniformemente distribuida en toda la molécula de benceno. En el diagrama simplificado no se muestran los átomos de carbono ni los de hidrógeno.

Ahora podemos afirmar que cada enlace carbono-carbono en el benceno contiene un enlace sigma y un enlace pi "parcial". Como consecuencia, el orden de enlace entre cualquier par de átomos de carbono adyacentes es entre 1 y 2. Así, la teoría de orbitales moleculares ofrece una alternativa para la propuesta de la resonancia, que se basa en la teoría de enlace valencia. (Las estructuras resonantes del benceno se muestran en la sección 7.8.)



Mapa del potencial electrostático del benceno que muestra la densidad electrónica por encima y por debajo del plano de la molécula. Por simplicidad, sólo se muestra el esqueleto de la molécula.

El ion carbonato

Los compuestos cíclicos como el benceno no son los únicos con orbitales moleculares deslocalizados. Analizaremos ahora los enlaces en el ion carbonato (CO^{2-}). El modelo RPECV predice una geometría trigonal plana para el ion carbonato, semejante a la del BF_3. La estructura plana del ion carbonato se puede explicar suponiendo que el átomo de carbono tiene hibridación sp^2. El átomo de C forma enlaces sigma con tres átomos de O. Así, el orbital $2p_z$ del átomo de C, que no intervino en la hibridación, puede traslaparse simultáneamente con los orbitales $2p_z$ de los tres átomos de O (figura 8.30). El resultado es un orbital molecular deslocalizado que se extiende sobre los cuatro núcleos de tal forma que la densidad electrónica (y por tanto el orden de enlace) en todos los enlaces carbono-oxígeno son iguales. La teoría de orbitales moleculares proporciona una explicación alternativa aceptable con respecto a las propiedades del ion carbonato en comparación con las estructuras resonantes del ion que se mostraron en la sección 7.8.

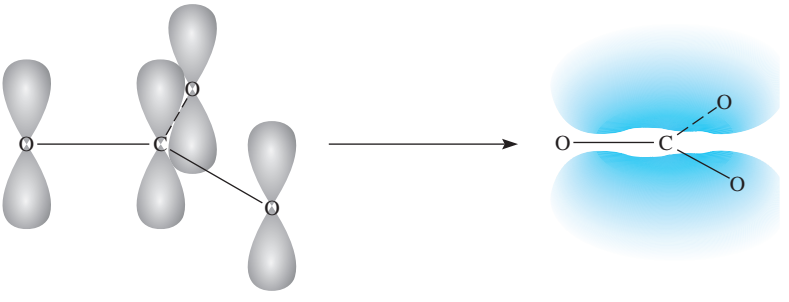


Figura 8.30 Enlaces en el ion del carbonato. El átomo de carbono forma tres enlaces sigma con los tres átomos oxígeno. Además, los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y de oxígeno se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados, de manera que hay también un enlace parcial pi entre el átomo de carbono y cada uno de los tres átomos de oxígeno.

QUÍMICA *en acción*

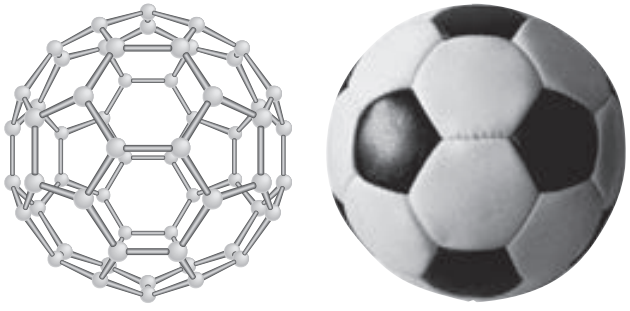
El buckybalón ¿un balón cualquiera?

En 1985, los químicos de la Rice University en Texas utilizaron un láser de alta potencia para vaporizar grafito en un esfuerzo por crear moléculas poco comunes, que se creía existían en el espacio interestelar. La espectrometría de masas reveló que uno de los productos resultó ser una especie desconocida con la fórmula C_{60}. Debido a su tamaño y al hecho de que es carbono puro, esta molécula tenía una forma extraña, en la que trabajaron varios investigadores utilizando papel, tijeras y cinta adhesiva. Posteriormente, mediciones espectroscópicas y de rayos X confirmaron que el C_{60} tenía la forma similar a una esfera hueca con un átomo de carbono localizado en cada uno de sus 60 vértices. Geométricamente, el buckybalón (abreviatura de "buckminsterfulereno") es la molécula más simétrica que se conoce. Sin embargo, a pesar de sus características peculiares, su esquema de enlaces es simple. Cada carbono tiene una hibridación sp^2, y tiene orbitales moleculares deslocalizados que se extienden sobre la estructura completa.

El descubrimiento del buckybalón generó gran interés en la comunidad científica. Se trataba de un nuevo alótropo del carbono con una geometría complicada y con propiedades desconocidas para ser investigadas. Desde 1985, los químicos han creado una clase completa de *fullerenos*, con 70, 76, e incluso más átomos de carbono. Además, se ha encontrado que el buckybalón es un componente natural del hollín.

El buckybalón y otros miembros de mayor peso representan un concepto completamente nuevo en arquitectura molecular con implicaciones de largo alcance. Por ejemplo, se ha preparado el buckybalón con un átomo de helio atrapado dentro de su estructura. El buckybalón también reacciona con el potasio para producir K_3C_{60}, el cual actúa como un superconductor a 18 K. También es posible unir metales de transición con el buckybalón. Estos derivados pueden tener resultados prometedores como catalizadores. Dada su forma peculiar, el buckybalón se puede utilizar como lubricante.

Un descubrimiento fascinante, realizado en 1991 por científicos japoneses, fue la identificación de estructuras relacionadas con el buckybalón. Estas moléculas tienen una longitud de cientos de nanómetros y presentan una forma tubular con una cavidad interna aproximada de 15 nanómetros de diámetro. Estas moléculas llamadas "buckytubos" o "nanotubos" (debido a su tamaño) pueden presentar dos distintas estructuras. Una de ellas es una sola capa de grafito que se encuentra cerrada en ambos extremos con una especie de buckybalón truncado. La otra es un tubo parecido a un rollo de papel que tiene de 2 a 30 capas parecidas al grafito. Los nanotubos son muchas veces más fuertes que los alambres de acero de dimensiones similares. Se han propuesto numerosas aplicaciones potenciales para ellos, incluyendo conductores y materiales de alta resistencia, medios de almacenamiento de hidrógeno, sensores moleculares, dispositivos semiconductores y detectores moleculares. El estudio de estos materiales ha creado un nuevo campo: la *nanotecnología*, llamado así debido a que los científicos pueden manipular materiales a escala molecular para crear dispositivos útiles.



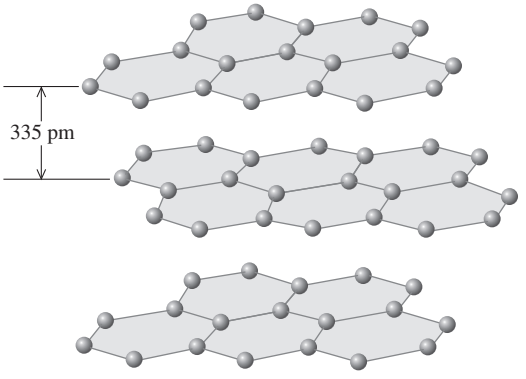
La geometría del buckybalón C_{60} (izquierda) se parece a la de un balón de futbol asociación (derecha). Los científicos reprodujeron esta estructura pegando recortes de papel de hexágonos y pentágonos suficientes para acomodar 60 átomos de carbono en los puntos de intersección.

En cuanto a la primera aplicación biológica del buckybalón, los químicos en la Universidad de California en San Francisco y en Santa Bárbara realizaron un descubrimiento en 1993 que ayudaría en el diseño de fármacos para

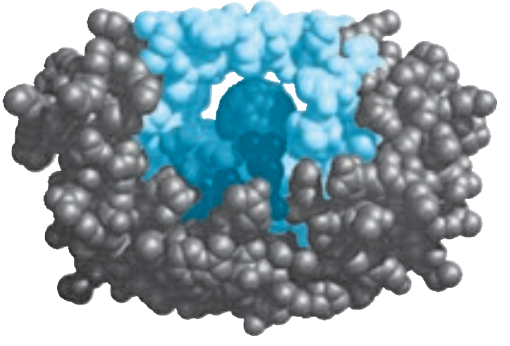
Debemos hacer notar que las moléculas con orbitales moleculares deslocalizados por lo general son más estables que las que tienen orbitales moleculares que sólo abarcan dos átomos. Por ejemplo, la molécula de benceno, que contiene orbitales moleculares deslocalizados, es químicamente menos reactiva (y por tanto más estable) que las moléculas que contienen enlaces C═C "localizados", como es el caso del etileno.

Revisión de conceptos

Describa el enlace en el ion nitrato (NO_3^-) en términos de las estructuras de resonancia y los orbitales moleculares deslocalizados.

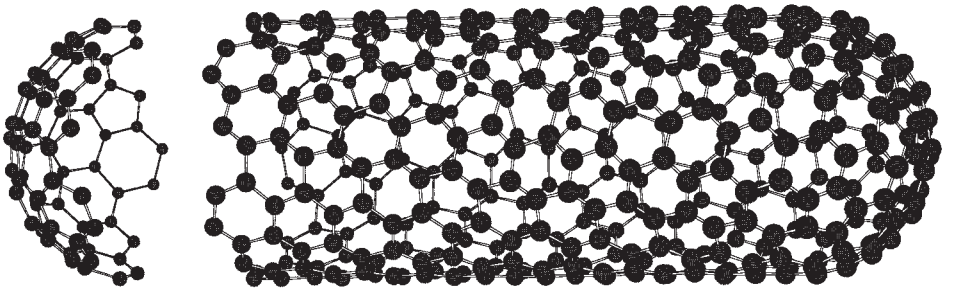


El grafito está compuesto por capas de anillos de carbono de seis miembros.



El modelo generado por computadora que muestra el sitio de unión de un derivado del buckybalón con la proteasa del VIH que normalmente se une con la proteína necesaria para la reproducción del VIH. La estructura del buckybalón se une fuertemente al sitio activo, y por tanto impide que la enzima lleve a cabo su función.

Estructura de un buckytubo que consiste en una sola capa de átomos de carbono. Observe que la "tapa" de buckybalón truncado que ha sido separada del resto del buckytubo en esta imagen, tiene una estructura diferente de la porción cilíndrica del tubo, que es parecida al grafito. Los químicos han diseñado formas de abrir la tapa con el fin de colocar otras moléculas en el interior del tubo.



el tratamiento del sida. El virus de la inmunodeficiencia humana (VIH), que ocasiona el sida, se reproduce mediante la síntesis de una larga cadena de proteínas, la cual se corta en pequeños segmentos por medio de una enzima llamada proteasa del VIH. Una forma de detener el sida, entonces, consistía en inactivar la enzima. Cuando los químicos hicieron reaccionar un derivado soluble en agua del buckybalón con la proteasa del VIH, encontraron que aquél se unía a la porción de la enzima que ordinariamente dividía la proteína reproductiva, con lo que este derivado impedía que el virus del VIH se reprodujera. En consecuencia, el virus ya no podía infectar las células humanas que se habían cultivado en el laboratorio. El buckybalón por sí mismo no es un fármaco adecuado para usarse contra el sida debido a sus potenciales efectos secundarios y a las dificultades de administrarlo, pero sí constituye un modelo para el desarrollo de esos fármacos.

Ecuaciones básicas

$\mu = Q \times r$ (8.1) Expresa el momento dipolar en términos de la carga (Q) y longitud (r) entre las cargas.

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{número de electrones}\\ \text{en OM de enlace}\end{array} - \begin{array}{c}\text{número de electrones}\\ \text{en OM de antienlace}\end{array}\right) \quad 8.2$$

Resumen de conceptos

1. El modelo RPECV para predecir la geometría molecular está basado en la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia se repelen entre sí y tienden a mantenerse lo más alejados posible.
2. De acuerdo con el modelo RPECV, la geometría molecular se puede predecir a partir del número de pares de electrones de enlace y de pares libres. Los pares libres repelen a otros pares con más fuerza que los pares enlazantes y por tanto distorsionan los ángulos de enlace de lo que sería la geometría ideal.
3. El momento dipolar es una medida de la separación de la carga en moléculas que contienen átomos de diferente electronegatividad. El momento dipolar de una molécula es la resultante de todos los momentos de enlace presentes en ella. A partir de las mediciones del momento dipolar se obtiene información acerca de la geometría molecular.
4. Existen dos explicaciones de la mecánica cuántica para la formación de enlaces covalentes: la teoría de enlace valencia y la teoría de orbitales moleculares. En la teoría de enlace valencia, los orbitales atómicos híbridos se forman mediante la combinación y reorganización de los orbitales del mismo átomo. Los orbitales híbridos tienen todos igual energía y densidad electrónica, y el número de orbitales híbridos es igual al número de orbitales atómicos puros que se combinan.
5. La expansión de capa de valencia se puede explicar suponiendo la hibridación de los orbitales *s*, *p* y *d*.
6. En la hibridación *sp*, los dos orbitales híbridos se encuentran sobre una línea recta; en la hibridación sp^2, los tres orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero; en la hibridación sp^3, los cuatro orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro; en la hibridación sp^3d, los cinco orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de una bipirámide trigonal; en la hibridación sp^3d^2, los seis orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un octaedro.
7. En un átomo con hibridación sp^2 (por ejemplo el carbono), el orbital *p* que no participó en la hibridación puede formar un enlace pi con otro orbital *p*. Un enlace doble carbono-carbono consiste en un enlace sigma y un enlace pi. En un átomo de carbono con hibridación *sp*, los dos orbitales *p* que no participaron en la hibridación pueden formar dos enlaces pi con dos orbitales *p* de otro átomo (o átomos). Un enlace triple carbono-carbono está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.
8. La teoría de orbitales moleculares describe el enlace en términos de la combinación y reorganización de los orbitales atómicos para formar orbitales que están asociados con la molécula como un todo.
9. Los orbitales moleculares de enlace incrementan la densidad electrónica entre los núcleos y tienen menor energía que los orbitales atómicos individuales. Los orbitales moleculares de antienlace presentan una región de densidad electrónica cero entre los núcleos, y tienen un nivel de energía mayor que el de los orbitales atómicos individuales.
10. Las configuraciones electrónicas para los orbitales moleculares se escriben de la misma forma que para los orbitales atómicos, llenándose con electrones en orden creciente de niveles de energía. El número de orbitales moleculares siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. El principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund rigen el llenado de orbitales moleculares.
11. Las moléculas son estables si el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace es mayor que el número de electrones de los orbitales moleculares de antienlace.
12. Los orbitales moleculares deslocalizados, en los cuales los electrones son libres de moverse alrededor de una molécula entera o de un grupo de átomos, están formados por electrones de orbitales *p* de átomos adyacentes. Los orbitales moleculares deslocalizados son una alternativa de las estructuras de resonancia para explicar las propiedades moleculares observadas.

Términos básicos

Capa de valencia, p. 254
Enlace pi (enlace π), p. 281
Enlace sigma (enlace σ), p. 281
Hibridación, p. 272
Modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV), p. 254
Molécula diatómica homonuclear, p. 289
Molécula no polar, p. 265
Molécula polar, p. 265
Momento dipolar (μ), p. 264
Orbital híbrido, p. 272
Orbital molecular, p. 284
Orbital molecular de antienlace, p. 284
Orbital molecular de enlace, p. 284
Orbital molecular deslocalizado, p. 292
Orbital molecular pi, p. 287
Orbital molecular sigma, p. 285
Orden de enlace, p. 288

Desarrollo de competencias

Geometría molecular

Preguntas de repaso

8.1 ¿Cómo se define la geometría de una molécula y por qué es importante el estudio de la geometría molecular?

8.2 Dibuje la forma de una molécula triatómica lineal, una molécula plana trigonal que contenga cuatro átomos, una molécula tetraédrica, una molécula bipiramidal trigonal y una molécula octaédrica. Indique los ángulos de enlace en cada caso.

8.3 ¿Cuántos átomos están unidos directamente al átomo central en una molécula tetraédrica, en una molécula bipiramidal trigonal y en una molécula octaédrica?

8.4 Analice las características básicas del modelo de RPECV. Explique por qué la magnitud de la repulsión disminuye en el siguiente orden: par libre-par libre > par libre-par enlazante > par enlazante-par enlazante.

8.5 En la distribución bipiramidal trigonal, ¿por qué un par libre ocupa una posición ecuatorial en lugar de ocupar una posición axial?

8.6 La geometría del CH_4 podría ser plana cuadrada, con los cuatro átomos de H en los vértices de un cuadrado y el átomo de C en el centro del mismo. Dibuje esta geometría y compare su estabilidad con la geometría tetraédrica de la molécula del CH_4.

Problemas

8.7 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies, utilizando el modelo de RPECV: *a*) PCl_3, *b*) $CHCl_3$, *c*) SiH_4, *d*) $TeCl_4$.

8.8 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies: *a*) $AlCl_3$, *b*) $ZnCl_2$, *c*) $ZnCl_4^{2-}$.

8.9 Prediga la geometría de las siguientes moléculas, utilizando el método de RPECV: *a*) CBr_4, *b*) BCl_3, *c*) NF_3, *d*) H_2Se, *e*) NO_2^-.

8.10 Prediga la geometría de las siguientes moléculas y iones, utilizando el modelo de RPECV: *a*) CH_3I, *b*) ClF_3, *c*) H_2S, *d*) SO_3, *e*) SO_4^{2-}.

8.11 Prediga la geometría de las siguientes moléculas, utilizando el método de RPECV: *a*) $HgBr_2$, *b*) N_2O (la distribución de los átomos es NNO), *c*) SCN^- (la distribución de los átomos es SCN).

8.12 Prediga la geometría de los siguientes iones: *a*) NH_4^+, *b*) NH_2^-, *c*) CO_3^{2-}, *d*) ICl_2^-, *e*) ICl_4^-, *f*) AlH_4^-, *g*) $SnCl_5^-$, *h*) H_3O^+, *i*) BeF_4^{2-}.

8.13 Describa la geometría alrededor de cada uno de los tres átomos centrales en la molécula de CH_3COOH.

8.14 ¿Cuáles de las siguientes especies son tetraédricas? $SiCl_4$, SeF_4, XeF_4, CI_4, $CdCl_4^{2-}$.

Momento dipolar

Preguntas de repaso

8.15 Defina momento dipolar. ¿Cuáles son las unidades y el símbolo para el momento dipolar?

8.16 ¿Cuál es la relación entre el momento dipolar y el momento de enlace? ¿Cómo es posible que una molécula con momentos de enlace sea no polar?

8.17 Explique por qué un átomo no puede tener un momento dipolar permanente.

8.18 Explique por qué los enlaces de las moléculas de hidruro de berilio (BeH_2) son polares y, sin embargo, el momento dipolar de la molécula es cero.

Problemas

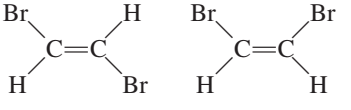
8.19 De acuerdo con la tabla 8.3 acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O, H_2S, H_2Te, H_2Se.

8.20 Los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno disminuyen del HF al HI (vea la tabla 8.3). Explique esta tendencia.

8.21 Acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O, CBr_4, H_2S, HF, NH_3, CO_2.

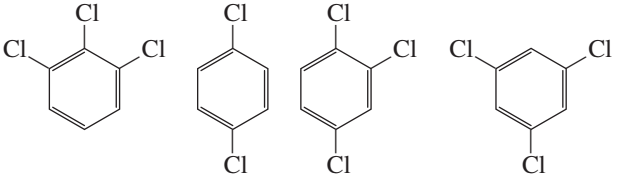
8.22 ¿La molécula de OCS tendrá un momento dipolar mayor o menor que el CS_2?

8.23 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene mayor momento dipolar?



a) *b)*

8.24 Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de momento dipolar:



a) *b)* *c)* *d)*

Teoría de enlace valencia

Preguntas de repaso

8.25 ¿Qué es la teoría de enlace valencia? ¿En qué se diferencia del concepto de Lewis sobre el enlace químico?

8.26 Utilice la teoría de enlace valencia para explicar el enlace en el Cl_2 y en el HCl. Muestre cómo se traslapan los orbitales atómicos para formar un enlace.

8.27 Dibuje una curva de energía potencial para la formación del enlace en F_2.

Hibridación

Preguntas de repaso

8.28 *a*) ¿Qué es la hibridación de orbitales atómicos? ¿Por qué es imposible que un átomo aislado exista en estado de hibridación? *b*) ¿Cuál es la diferencia entre un orbital híbrido y un orbital atómico puro? ¿Pueden participar en una hibridación dos orbitales 2*p* de un átomo para formar dos orbitales híbridos?

8.29 ¿Cuál es el ángulo entre dos orbitales híbridos del mismo átomo en cada uno de los siguientes casos? *a*) entre dos orbitales híbridos *sp*, *b*) entre dos orbitales híbridos sp^2, *c*) entre dos orbitales híbridos sp^3.

8.30 ¿Cómo se distingue un enlace sigma de un enlace pi?

Problemas

8.31 Describa el esquema de enlace de la molécula de AsH_3 en términos de hibridación.

8.32 ¿Cuál es la hibridación del Si en SiH_4 y en $H_3Si—SiH_3$?

8.33 Describa el cambio de hibridación (de haberlo) del átomo de Al en la siguiente reacción:

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

8.34 Considere la reacción

$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B—NH_3$$

Describa los cambios de hibridación (de haberlos) de los átomos de B y N como resultado de esta reacción.

8.35 ¿Qué orbitales híbridos utiliza el átomo de nitrógeno en cada una de las siguientes especies? *a*) NH_3, *b*) $H_2N—NH_2$, *c*) NO_3^-.

8.36 ¿Cuáles son los orbitales híbridos de los átomos de carbono en las siguientes moléculas?

a) $H_3C—CH_3$
b) $H_3C—CH{=}CH_2$
c) $CH_3—C{\equiv}C—CH_2OH$
d) $CH_3CH{=}O$
e) CH_3COOH

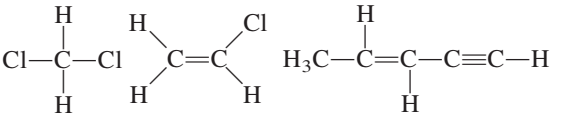
8.37 Especifique qué orbitales híbridos utiliza el átomo de carbono en cada una de las siguientes especies: *a*) CO, *b*) CO_2, *c*) CN^-.

8.38 ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de N en el ion azida, N_3^-? (Distribución de los átomos: NNN.)

8.39 La molécula de aleno $H_2C{=}C{=}CH_2$ es lineal (los tres átomos de C están en línea recta). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de carbono? Dibuje un diagrama que muestre la formación de los enlaces sigma y los enlaces pi en el aleno.

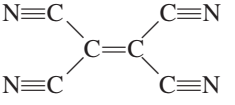
8.40 Describa la hibridación del fósforo en el PF_5.

8.41 ¿Cuántos enlaces sigma y cuántos enlaces pi hay en cada una de las siguientes moléculas?



a) *b*) *c*)

8.42 ¿Cuántos enlaces pi y cuántos enlaces sigma hay en la molécula de tetracianoetileno?



8.43 Dé una fórmula de un catión compuesto por yodo y flúor en el que el átomo de yodo tenga hibridación sp^3d.

8.44 Dé la fórmula de un anión compuesto por yodo y flúor en el cual el átomo de yodo tenga hibridación sp^3d^2.

Teoría de orbitales moleculares

Preguntas de repaso

8.45 ¿Qué es la teoría de orbitales moleculares? ¿En qué se diferencia de la teoría de enlace valencia?

8.46 Defina los siguientes términos: orbital molecular de enlace, orbital molecular de antienlace, orbital molecular pi, orbital molecular sigma.

8.47 Dibuje un esquema de la forma de los siguientes orbitales moleculares: σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$, π_{2p} y $\pi^{\star}_{2p}$. ¿Cómo se comparan sus energías?

8.48 Explique el significado del orden de enlace. ¿Puede utilizarse dicho orden para hacer comparaciones cuantitativas de las fuerzas de los enlaces químicos?

Problemas

8.49 Explique, en términos de orbitales moleculares, los cambios en la longitud internuclear H—H que ocurren cuando el H_2^+ molecular se ioniza, primero a H_2 y después a H_2^{2+}.

8.50 La formación de H_2 a partir de sus átomos es un proceso energéticamente favorable. Sin embargo, en términos estadísticos, la probabilidad de que dos átomos de H reaccionen es inferior a 100%. Aparte de la consideración energética, ¿cómo podría explicarse esta observación, basándose en los espines electrónicos de los dos átomos de H?

8.51 Dibuje un diagrama de los niveles de energía de orbitales moleculares para cada una de las siguientes especies: He_2, HHe, He_2^+. Compare sus estabilidades relativas en función de orden de enlace. (Considere el HHe como una molécula diatómica con tres electrones.)

8.52 Disponga las siguientes especies en orden de estabilidad creciente: Li_2, Li_2^+, Li_2^-. Justifique la elección con un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares.

8.53 Utilice la teoría de orbitales moleculares para explicar por qué no existe la molécula de Be_2.

8.54 Explique en términos de la teoría de orbitales moleculares, cuál de las siguientes especies tiene una longitud de enlace mayor: B_2 o B_2^+.

8.55 El acetileno (C_2H_2) tiene tendencia a perder dos protones (H^+) y formar el ion carburo (C_2^{2-}), el cual está presente en numerosos compuestos iónicos, como CaC_2 y MgC_2. Describa el diagrama de enlace en el ion C_2^{2-} en términos de la teoría de orbitales moleculares. Compare el orden de enlace del C_2^{2-} con el del C_2.

8.56 Compare la teoría de Lewis y la teoría de orbitales moleculares para el estudio de la molécula de oxígeno.

8.57 Explique por qué el orden de enlace de N_2 es mayor que el orden de enlace de N_2^+, y sin embargo el orden de enlace de O_2^{2-} es menor que el de O_2^+.

8.58 Compare las estabilidades relativas de las siguientes especies e indique sus propiedades magnéticas es decir, si son diamagnéticas o paramagnéticas): O_2, O_2^+, O_2^- (ion superóxido), O_2 (ion peróxido).

8.59 Utilice la teoría de orbitales moleculares para comparar las estabilidades relativas de F_2 y F_2^+.

8.60 Un enlace sencillo casi siempre es un enlace sigma, y un enlace doble casi siempre está formado por un enlace sigma y un enlace pi. Existen pocas excepciones para esta regla. Demuestre que las moléculas de B_2 y de C_2 constituyen ejemplos de estas excepciones.

Orbitales moleculares deslocalizados

Preguntas de repaso

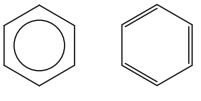
8.61 ¿En qué se diferencia un orbital molecular deslocalizado de un orbital molecular como el que se encuentra en H_2 o en C_2H_4? ¿Cuáles deben ser las condiciones mínimas (por ejemplo, número de átomos y tipos de orbitales) para formar un orbital molecular deslocalizado?

8.62 En el capítulo 7 vimos que el concepto de resonancia es útil para el estudio de especies como la molécula de benceno y el ion carbonato. ¿Cómo explica estas especies la teoría de orbitales moleculares?

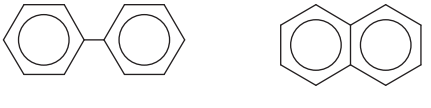
Problemas

8.63 Tanto el etileno (C_2H_4) como el benceno (C_6H_6) contienen enlaces C═C. La reactividad del etileno es mayor que la del benceno. Por ejemplo, el etileno reacciona rápidamente con bromo molecular, en tanto que el benceno normalmente es inerte frente al bromo molecular y a muchos otros compuestos. Explique esta diferencia en reactividad.

8.64 Explique por qué el símbolo de la izquierda representa mejor las moléculas de benceno que el de la derecha.



8.65 Determine cuál de las siguientes moléculas tiene mayor deslocalización orbital y justifique la elección.



(*Sugerencia:* Ambas moléculas contienen dos anillos bencénicos. En el naftaleno, los dos anillos están fusionados. En el bifenilo los dos anillos están unidos a través de un enlace sencillo en torno al cual pueden girar ambos anillos.)

8.66 El fluoruro de nitronio (FNO_2) es muy reactivo químicamente. Los átomos de flúor y de oxígeno están unidos al átomo de nitrógeno. *a*) Escriba la estructura de Lewis para el FNO_2. *b*) Indique la hibridación del átomo de nitrógeno. *c*) Describa el enlace en términos de la teoría de orbitales moleculares. ¿Dónde espera que se formen orbitales moleculares deslocalizados?

8.67 Describa el enlace en el ion nitrato NO_3^- en términos de orbitales moleculares deslocalizados.

8.68 ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de O en el O_3? Describa el enlace en el O_3 en términos de orbitales moleculares deslocalizados.

Problemas adicionales

8.69 ¿Cuál de las siguientes especies no es probable que tenga forma tetraédrica? *a*) $SiBr_4$, *b*) NF_4^+, *c*) SF_4, *d*) $BeCl_4^{2-}$, *e*) BF_4^-, *f*) $AlCl_4^-$.

8.70 Dibuje la estructura de Lewis del bromuro de mercurio(II). ¿Es una molécula lineal o angular? ¿Cómo se puede establecer su geometría?

8.71 Dibuje un esquema de los momentos de enlace y el momento dipolar resultante para las siguientes moléculas: H_2O, PCl_3, XeF_4, PCl_5, SF_6.

8.72 A pesar de que tanto el carbono como el silicio pertenecen al grupo 4A, casi no se conocen enlaces Si═Si. Proponga argumentos que expliquen la inestabilidad, en general, de los enlaces dobles silicio-silicio. (*Sugerencia:* Compare los radios atómicos del C y del Si en la figura 6.5. ¿Cuál es el efecto que tiene el mayor tamaño sobre la formación de los enlaces pi?)

8.73 Prediga la geometría del dicloruro de azufre (SCl_2) así como la hibridación del átomo de azufre.

8.74 El pentafluoruro de antimonio, SbF_5, reacciona con XeF_4 y con XeF_6 para formar los compuestos iónicos $XeF_3^+SbF_6^-$ y $XeF_5^+SbF_6^-$. Describa la geometría de los cationes y de los aniones en estos dos compuestos.

8.75 Dibuje la estructura de Lewis y proporcione la información que se solicita para cada una de las siguientes moléculas: *a*) BF_3. ¿Forma plana o no? *b*) ClO_3^-. ¿Forma plana o no? *c*) H_2O. Muestre la dirección resultante del momento dipolar. *d*) OF_2. ¿Es una molécula polar o no polar? *e*) NO_2. Proponga el ángulo del enlace ONO.

8.76 Prediga los ángulos de enlace de las siguientes moléculas: *a*) $BeCl_2$, *b*) BCl_3, *c*) CCl_4, *d*) CH_3Cl_2, *e*) Hg_2Cl_2 (distribución de los átomos ClHgHgCl), *f*) $SnCl_2$, *g*) H_2O_2, *h*) SnH_4.

8.77 Compare brevemente las propuestas del modelo de RPECV y de la hibridación para el estudio de la geometría molecular.

8.78 Describa el estado de hibridación del arsénico en el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

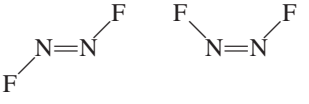
8.79 Dibuje las estructuras de Lewis y proporcione la información que se solicita para las siguientes especies: *a*) SO_3.

¿Es una molécula polar o no polar? *b*) PF_3. ¿Es una molécula polar o no polar? *c*) F_3SiH. Muestre la dirección de la resultante del momento dipolar. *d*) SiH_3^-. ¿Tiene forma plana o piramidal? *e*) Br_2CH_2. ¿Es una molécula polar o no polar?

8.80 ¿Cuáles de las siguientes moléculas son lineales? ICl_2^-, IF_2^+, OF_2, SnI_2, $CdBr_2$.

8.81 Dibuje la estructura de Lewis del ion $BeCl_4^{2-}$. Prediga su geometría y describa el estado de hibridación del átomo de Be.

8.82 La molécula de N_2F_2 puede existir en alguna de las dos siguientes formas:

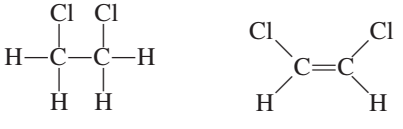


a) ¿Cuál es la hibridación del N en la molécula?

b) ¿Cuál estructura tiene momento dipolar?

8.83 El ciclopropano (C_3H_6) tiene forma de triángulo con un átomo de C unido a dos átomos de H y a otros dos átomos de C en cada vértice. El cubano (C_8H_8) tiene forma de cubo con un átomo de C unido a un átomo de H y a otros tres átomos de C en cada vértice. *a*) Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas. *b*) Compare los ángulos CCC de estas moléculas con el que se predice para un átomo de C con hibridación sp^3. *c*) ¿Esperaría que fuera fácil obtener estas moléculas?

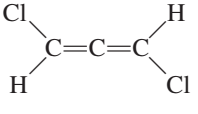
8.84 El compuesto 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) es no polar, en tanto que el cis-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tiene un momento dipolar:



1,2-dicloroetano *cis*-dicloroetileno

La razón de esta diferencia es que los grupos unidos a través de enlaces sencillos pueden girar con respecto a cada uno, pero no hay rotación entre los grupos unidos por medio de enlaces dobles. Con base en consideraciones de enlace, explique por qué hay rotación en el 1,2-dicloroetano pero no en el *cis*-dicloroetileno.

8.85 ¿La siguiente molécula tiene momento dipolar?

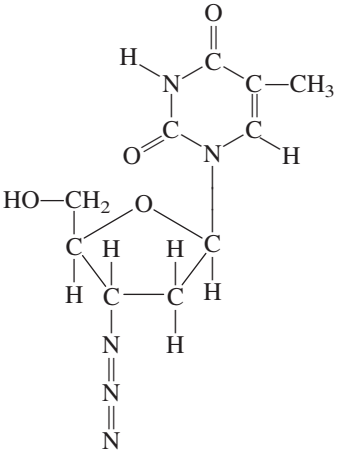


(*Ayuda:* Vea la respuesta del problema 8.39.)

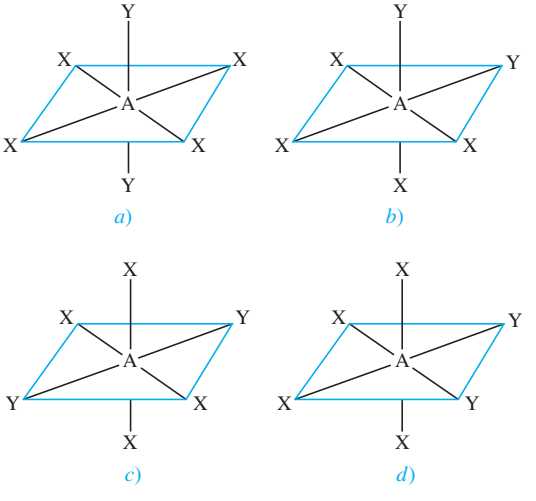
8.86 Los llamados gases de invernadero, que contribuyen al calentamiento global, tienen un momento dipolar o bien pueden tener forma angular o tener una forma distorsionada que tenga un momento dipolar. ¿Cuáles de los siguientes son gases de invernadero? N_2, O_2, O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$.

8.87 Explique por qué el ángulo de enlace del SO_2 es muy cercano a 120°, a pesar de que hay un par de electrones libres sobre el S.

8.88 La 3′-azido-3′-desoxitimidina, comúnmente conocida como AZT, es uno de los fármacos empleados para el tratamiento del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (sida). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y de N en esta molécula?



8.89 Las siguientes moléculas (AX_4Y_2) tienen geometría octaédrica. Agrupe las moléculas que son equivalentes entre sí.

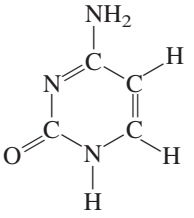


a) *b*) *c*) *d*)

8.90 Los compuestos tetracloruro de carbono (CCl_4) y tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) son semejantes en geometría y en hibridación. Sin embargo, el CCl_4 no reacciona con agua en tanto que el $SiCl_4$ sí. Explique la diferencia en su reactividad química. (*Ayuda:* Se cree que el primer paso de la reacción es la adición de una molécula de agua al átomo de Si en el $SiCl_4$.)

8.91 Escriba la configuración electrónica del B_2 en estado fundamental. ¿Es una molécula diamagnética o paramagnética?

8.92 ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y N en la siguiente molécula?



8.93 Utilice la teoría de orbitales moleculares para explicar la diferencia entre las energías de enlace de F_2 y F_2^-.

8.94 Después de leer la sección de Química en acción de la sección 8.2, responda las siguientes preguntas: *a*) Si se desea asar una carne (de res o de cordero), ¿sería preferible utilizar un horno de microondas o uno convencional? *b*) El radar es una forma de localizar un objeto midiendo la dirección y el tiempo que tarda en regresar el eco desde el objeto hasta la fuente de microondas. ¿Podría funcionar el radar si las moléculas de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono fueran moléculas polares? *c*) Durante las pruebas iniciales del radar, en el Canal Inglés, durante la Segunda Guerra Mundial, los resultados no fueron concluyentes a pesar de que el equipo no funcionaba mal. ¿Por qué? (*Ayuda:* En dicha región el clima por lo regular está brumoso.)

8.95 La forma alotrópica estable del fósforo es P_4, en la cual cada átomo de P está enlazado a los otros tres átomos de P. Dibuje una estructura de Lewis de esta molécula y describa su geometría. A altas temperaturas, el P_4 se disocia para formar moléculas de P_2 que contienen un enlace P═P. Explique por qué el P_4 es más estable que el P_2.

8.96 Consulte la tabla 7.4 y explique por qué la energía de disociación de enlace del Cl_2 es mayor que la del F_2^-. (*Sugerencia:* Las longitudes de enlace de F_2 y de Cl_2 son 142 pm y 199 pm, respectivamente.)

8.97 Utilice la teoría de orbitales moleculares para explicar el enlace en el ion azida (N_3^-). (La distribución de los átomos es NNN.)

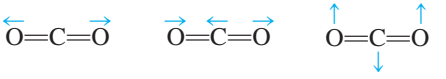
8.98 Es posible calcular el carácter iónico del enlace de una molécula diatómica con la fórmula

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\%$$

donde μ es el momento dipolar medido experimentalmente (en C m), e es la carga electrónica y d la longitud del enlace, en metros. (La cantidad ed es el momento dipolar hipotético para el caso en el que se complete la transferencia de un electrón desde el átomo menos electronegativo hacia el átomo más electronegativo.) Si el momento dipolar y la longitud de enlace del HF son 1.92 D y 91.7 pm, respectivamente, calcule el porcentaje de carácter iónico de la molécula.

8.99 Dibuje tres estructuras de Lewis para compuestos con la fórmula $C_2H_2F_2$. Indique cuáles de los compuestos son polares.

8.100 Los gases de invernadero absorben (y atrapan) la radiación infrarroja (calor) proveniente de la Tierra y contribuyen al calentamiento global. La molécula de un gas de invernadero puede tener un momento dipolar permanente o un momento dipolar cambiante durante su movimiento vibratorio. Considere tres de los modos vibracionales del dióxido de carbono



donde las flechas indican el movimiento de los átomos. (Durante un ciclo completo de vibración, los átomos se mueven hacia un extremo y después invierten su dirección hacia el otro.) ¿Cuál de las vibraciones anteriores es responsable de que el CO_2 se comporte como un gas de invernadero? ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden actuar como un gas de invernadero?: N_2, O_2, CO, NO_2 y N_2O.

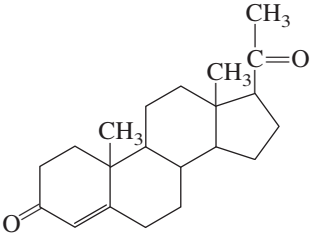
8.101 El tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) es una molécula deficiente en electrones y tiene la tendencia a formar un dímero (una molécula formada por dos unidades de $AlCl_3$):

$$AlCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow Al_2Cl_6$$

a) Dibuje una estructura de Lewis para el dímero. *b*) Describa el estado de hibridación del Al en el $AlCl_3$ y en el Al_2Cl_6. *c*) Esquematice la geometría del dímero. *d*) ¿Estas moléculas poseen un momento dipolar?

8.102 Las moléculas del *cis*-dicloroetileno y del *trans*-dicloroetileno mostradas en la sección 8.2 se pueden interconvertir mediante calor o radiación. *a*) Comenzando con el *cis*-dicloroetileno, muestre que al rotar 180° el enlace C═C no sólo se romperá el enlace pi, sino que también dejará al enlace sigma intacto. Explique la formación del *trans*-dicloroetileno resultante de este proceso. (Trate la rotación como dos rotaciones de 90°.) *b*) Explique la diferencia en las entalpías de enlace para el enlace pi (aproximadamente 270 kJ/mol) y el enlace sigma (alrededor de 350 kJ/mol). *c*) Calcule la mayor longitud de onda de la luz necesaria para llevar a cabo esta conversión.

8.103 La progesterona es la hormona responsable de las características sexuales femeninas. En la estructura común abreviada, cada punto donde las líneas se encuentran representa un átomo C, y la mayoría de los átomos H no se muestran. Dibuje la estructura completa de la molécula donde se muestren todos los átomos de C y H. Indique cuáles átomos de C tienen hibridación sp^2 y sp^3.



Problemas especiales

8.104 Para cada par listado aquí, determine cuál tiene una energía mayor de primera ionización y explique su elección: *a*) H o H_2, *b*) N o N_2, *c*) O u O_2, *d*) F o F_2.

8.105 La molécula del bencino (C_6H_4) es una especie muy reactiva. Se asemeja al benceno en que tiene un anillo de seis miembros de átomos de carbono. Dibuje una estructura de Lewis de la molécula y explique su alta reactividad.

8.106 Suponga que el fósforo, elemento del tercer periodo, forma una molécula diatómica, P_2, de una manera similar a como el nitrógeno forma N_2. *a*) Escriba la configuración electrónica para P_2. Utilice $[Ne_2]$ para representar la configuración electrónica para los primeros dos periodos. *b*) Calcule su orden de enlace. *c*) ¿Cuáles son sus propiedades magnéticas (diamagnéticas o paramagnéticas)?

8.107 Considere una molécula de N_2 en su primer estado electrónico excitado, es decir, cuando un electrón del orbital molecular más alto ocupado se promueve al orbital molecular más bajo vacío. *a*) Identifique los orbitales moleculares implicados y dibuje un diagrama para mostrar la transición. *b*) Compare el orden de enlace y la longitud de enlace de N_2* con N_2, donde el asterisco denota la molécula excitada. *c*) ¿N_2* es diamagnética o paramagnética? *d*) Cuando N_2* pierde su exceso de energía y regresa al estado fundamental N_2, emite un fotón de una longitud de onda de 470 nm, el cual constituye una parte de las luces de la aurora. Calcule la diferencia de energía entre estos niveles.

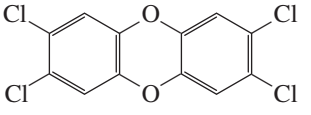
8.108 Como se mencionó en el capítulo, la estructura de Lewis para el O_2 es

$$\ddot{O}=\ddot{O}$$

Utilice la teoría de orbitales moleculares para mostrar que la estructura en realidad corresponde a un estado excitado de la molécula de oxígeno.

8.109 Dibuje la estructura de Lewis de la cetena (C_2H_2O) y describa los estados de hibridación de los átomos de C. La molécula no contiene enlaces O—H. En diagramas separados, esquematice la formación de los enlaces sigma y pi.

8.110 El TCDD, o 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina, es un compuesto altamente tóxico



Obtuvo notoriedad considerable en 2004 cuando se le implicó en la conspiración de asesinato de un político ucraniano. *a*) Describa su geometría y establezca si la molécula tiene un momento dipolar. *b*) ¿Cuántos enlaces pi y sigma hay en la molécula?

8.111 Escriba la configuración electrónica del ion cianuro (CN^-). Nombre una molécula estable que sea isoelectrónica con este ion.

8.112 El monóxido de carbono (CO) es un compuesto venenoso debido a su capacidad de unirse con fuerza con el Fe^{2+} en la molécula de hemoglobina. Los orbitales moleculares del CO tienen el mismo orden de energía que los de la molécula de N_2. *a*) Dibuje una estructura de Lewis para el CO y asigne cargas formales. Explique por qué el CO tiene un momento dipolar muy pequeño, de 0.12 D. *b*) Compare el orden de enlace del CO con el de la teoría de orbitales moleculares. *c*) ¿Cuál de los átomos (C u O) es más probable que forme enlaces con el ion Fe^{2+} en la hemoglobina?

8.113 Las geometrías analizadas en este capítulo se prestan para explicar sencillamente los ángulos de enlace. La excepción es el tetraedro, debido a que sus ángulos de enlace son difíciles de visualizar. Considere la molécula de CCl_4, la cual tiene una geometría tetraédrica y es no polar. Igualando el momento de enlace de un enlace C—Cl particular con el momento de enlace resultante de los otros tres enlaces C—Cl en direcciones opuestas, muestre que los ángulos de los enlaces son iguales a 109.5°.

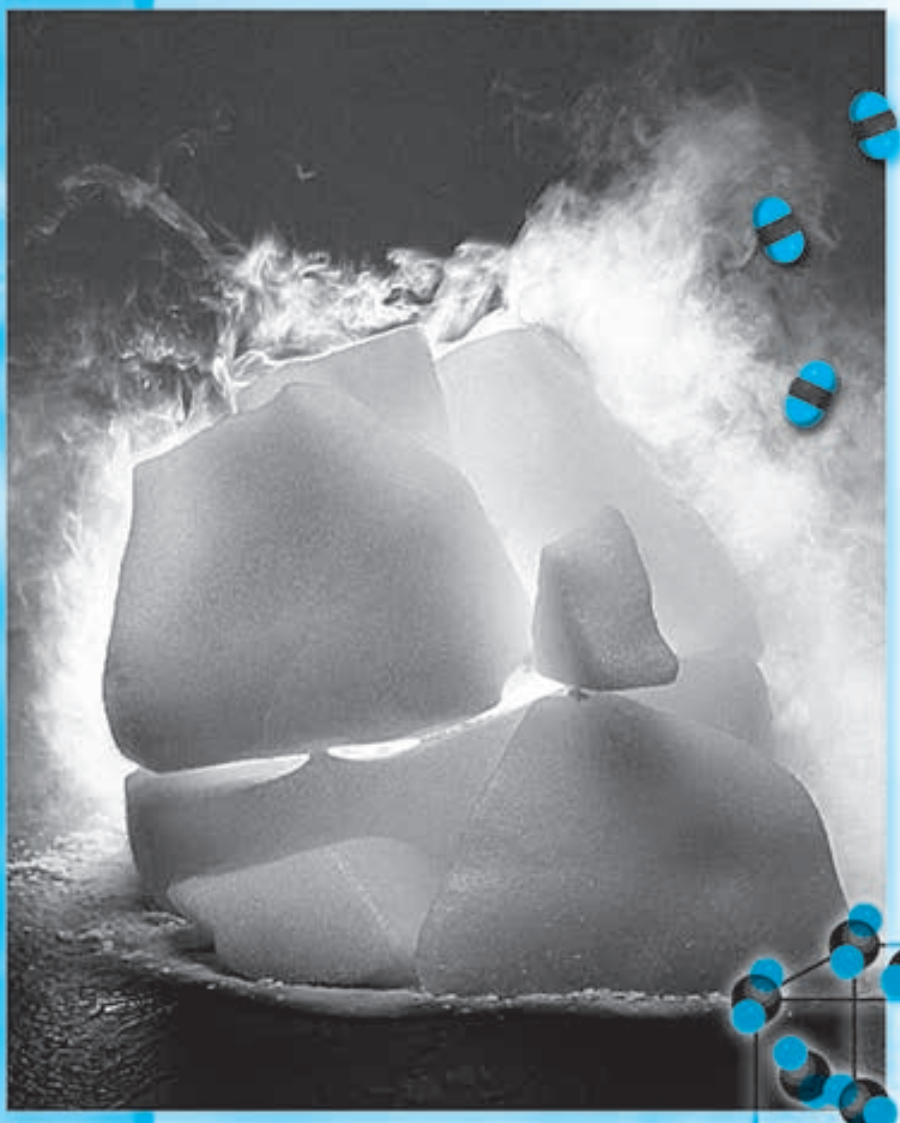
8.114 El subóxido de carbono (C_3O_2) es un gas incoloro de olor acre. ¿Posee un momento dipolar?

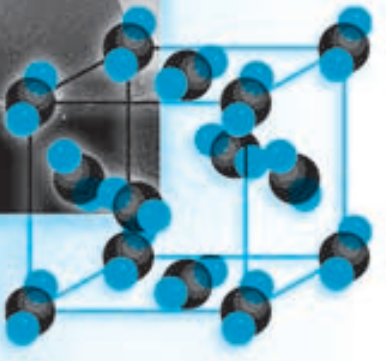
8.115 ¿Cuál de los iones siguientes posee un momento dipolar? *a*) ClF_2^+, *b*) ClF_2^-, *c*) IF_4^+, *d*) IF_4.

Respuestas a los ejercicios de práctica

8.1 *a*) Tetraédrica, *b*) lineal, *c*) plana trigonal. **8.2** No. **8.3** *a*) sp^3, *b*) sp^2. **8.4** sp^3d^2. **8.5** El átomo C tiene una hibridación *sp*. Forma un enlace sigma con el átomo de H y otro enlace sigma con el átomo de N. Los dos orbitales *p* sin hibridación en el átomo de C se utilizan para formar dos enlaces pi con el átomo de N. El par libre en el átomo de N se coloca en el orbital *sp*. **8.6** F_2^-.

Fuerzas intermoleculares y líquidos y sólidos





En condiciones atmosféricas, el dióxido de carbono sólido (hielo seco) no se funde; sólo sublima. El modelo muestra una celda unitaria de dióxido de carbono (celda cúbica centrada en las caras) y moléculas de dióxido de carbono gaseoso.

9

9.1 Teoría cinética molecular de líquidos y sólidos

La teoría cinética molecular explica el comportamiento de los gases en función del movimiento constante y aleatorio de sus moléculas. Las distancias entre las moléculas gaseosas son tan grandes (comparadas con su tamaño) que, a las temperaturas y presiones ordinarias (es decir, 25°C y 1 atm), no hay una interacción apreciable entre ellas. Debido a que en los gases hay mucho espacio vacío, es decir, espacio no ocupado por moléculas, los gases se comprimen con facilidad. Las fuerzas débiles que operan entre las moléculas de los gases también les permiten expandirse y llenar el volumen del recipiente que los contiene. Asimismo, el enorme espacio vacío entre los gases explica su baja densidad en condiciones normales.

Los líquidos y los sólidos son un caso distinto. La diferencia principal entre los estados condensados (líquidos y sólidos) y el estado gaseoso estriba en la distancia entre las moléculas. En los líquidos, las moléculas están tan juntas que hay muy poco espacio vacío; por ello son más difíciles de comprimir y, en condiciones normales, son mucho más densos que los gases. Las moléculas de los líquidos se mantienen juntas por uno o más tipos de fuerzas de atracción, las cuales estudiaremos en la siguiente sección. En este caso, las moléculas no escapan a las fuerzas de atracción y por ello los líquidos también tienen un volumen definido. Sin embargo, como las moléculas se mueven con libertad, un líquido puede fluir, derramarse y adoptar la forma del recipiente que lo contiene.

En un sólido, las moléculas ocupan una posición rígida y prácticamente no tienen libertad para moverse. Muchos sólidos tienen como característica un ordenamiento de largo alcance, es decir, sus moléculas están distribuidas en una configuración regular tridimensional. En un sólido hay aún menos espacio vacío que en un líquido. Por ello, los sólidos son casi incompresibles, y su forma y volumen están bien definidos. Con algunas excepciones (como la del agua, que es la más importante), la densidad de la forma sólida es mayor que la de la forma líquida. En una sustancia dada suelen coexistir los dos estados. El ejemplo más común es el de un cubo de hielo (sólido) flotando en un vaso de agua (líquido). Los químicos se refieren a las fases como los distintos estados de una sustancia presentes en un sistema. Una ***fase*** es *una parte homogénea de un sistema, y aunque está en contacto con otras partes del mismo, está separada de esas partes por un límite bien definido*. Así, el vaso de agua con hielo contiene tanto la fase sólida como la fase líquida del agua. En este capítulo aplicaremos el término "fase" a los cambios de estado de una sustancia, así como a los sistemas que contengan más de una fase de una sustancia. En la tabla 9.1 se registran algunas propiedades características de las tres fases de la materia.

TABLA 9.1 Propiedades características de los gases, líquidos y sólidos

Estado de la materia	Volumen/Forma	Densidad	Compresibilidad	Movimiento de moléculas
Gas	Adopta el volumen y la forma de su contenedor	Baja	Muy compresible	Movimiento muy libre
Líquido	Tiene un volumen definido pero adopta la forma de su contenedor	Alta	Sólo ligeramente compresible	Se deslizan entre sí libremente
Sólido	Tiene un volumen y posiciones fijas	Alta	Virtualmente incompresible	Vibran en torno a formas definidas

9.2 Fuerzas intermoleculares

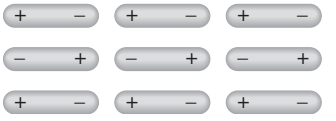


Figura 9.1 Las moléculas que tienen un momento dipolar permanente tienden a alinearse con las polaridades opuestas en la fase sólida para lograr la atracción máxima.

Las ***fuerzas intermoleculares*** son *fuerzas de atracción entre las moléculas*. Estas fuerzas son las responsables del comportamiento no ideal de los gases. Ejercen aún más influencia en las fases condensadas de la materia, es decir, en los líquidos y los sólidos. A medida que desciende la temperatura de un gas disminuye la energía cinética promedio de sus moléculas. Así, a una temperatura suficientemente baja, las moléculas ya no tienen la energía necesaria para liberarse de la atracción de las moléculas vecinas. En este momento, las moléculas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. Esta transición de la fase gaseosa a la fase líquida se conoce como *condensación*.

A diferencia de las fuerzas intermoleculares, las ***fuerzas intramoleculares*** *mantienen juntos los átomos de una molécula*. (En el enlace químico, que estudiamos en los capítulos 7 y 8, participan fuerzas intramoleculares.) Estas fuerzas estabilizan a las moléculas individuales, en tanto que las fuerzas intermoleculares son las principales responsables de las propiedades macroscópicas de la materia (por ejemplo, punto de fusión y punto de ebullición).

Las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las intramoleculares; por ello, se necesita menos energía para evaporar un líquido que para romper los enlaces de sus moléculas. Por ejemplo, para evaporar 1 mol de agua en su punto de ebullición son suficientes alrededor de 41 kJ de energía; en cambio, para romper los dos enlaces O—H en 1 mol de moléculas de agua es necesario aplicar unos 930 kJ de energía. En general, los puntos de ebullición de las sustancias reflejan la magnitud de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas. En el punto de ebullición se debe suministrar suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas a fin de que entren en la fase de vapor. Si se precisa más energía para separar las moléculas de la sustancia A que de la sustancia B es porque las moléculas de A están unidas por fuerzas intermoleculares más fuertes; por tanto, el punto de ebullición de A será mayor que el de B. El mismo principio se aplica también al punto de fusión de las sustancias. Por lo general, los puntos de fusión de las sustancias aumentan con la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

Para comprender las propiedades de la materia condensada es necesario entender los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares. Las *fuerzas dipolo-dipolo*, *dipolo-dipolo inducido* y las *fuerzas de dispersión* integran lo que los químicos denominan ***fuerzas de van der Waals***, nombradas así en reconocimiento al físico holandés Johannes van der Waals. Los iones y dipolos se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas conocidas como fuerzas *ion-dipolo*, que *no* son fuerzas de van der Waals. El *puente* o *enlace de hidrógeno* es un tipo de interacción dipolo-dipolo particularmente fuerte. Dado que sólo unos pocos elementos participan en la formación del puente de hidrógeno, éste se trata como una categoría aparte. Según la fase de una sustancia, la naturaleza de los enlaces químicos y los tipos de elementos que la componen, en la atracción total entre las moléculas pueden actuar distintos tipos de interacciones, como veremos en seguida.

Fuerzas dipolo-dipolo

Las ***fuerzas dipolo-dipolo*** son las *fuerzas de atracción entre moléculas polares*, es decir, entre moléculas que poseen momentos dipolares (vea la sección 8.2). Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor será la fuerza. La figura 9.1 muestra la orientación de moléculas polares en un sólido. En los líquidos, las moléculas polares no están unidas de manera tan rígida como en un sólido, pero tienden a alinearse de tal manera que, en promedio, las interacciones de atracción son máximas.

Fuerzas ion-dipolo

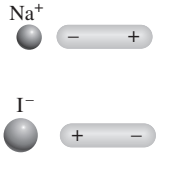


Figura 9.2 Dos tipos de interacción ion-dipolo.

La ley de Coulomb también explica las ***fuerzas ion-dipolo,*** las cuales *atraen entre sí a un ion (ya sea un catión o un anión) y a una molécula polar* (figura 9.2). La intensidad de esta inte-

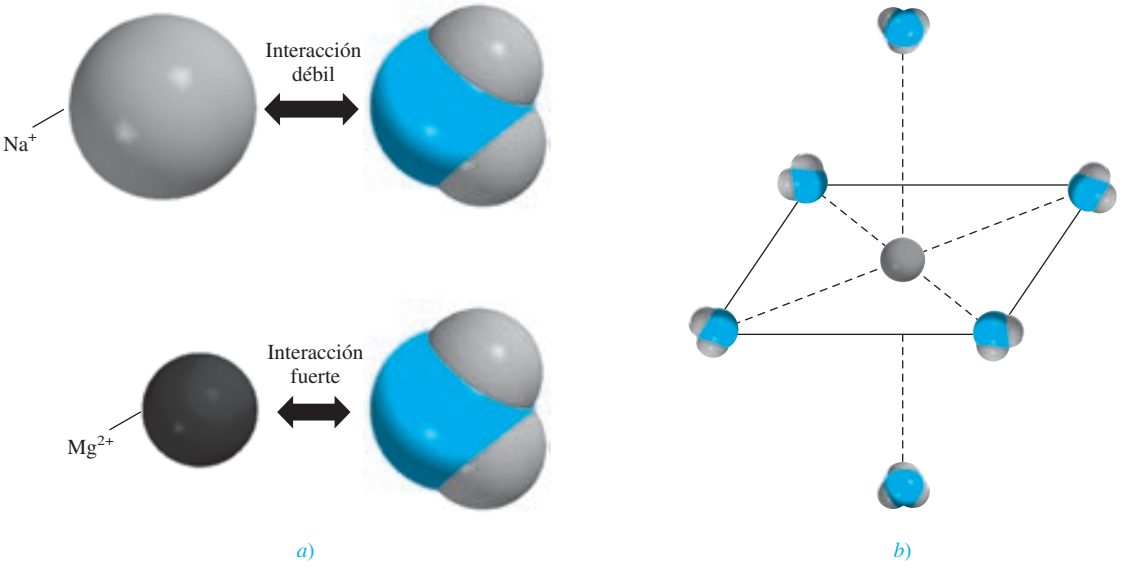


Figura 9.3 *a*) Interacción de una molécula de agua con un ion Na^{+} y con un ion Mg^{2+}. *b*) En disolución acuosa, los iones metálicos por lo general están rodeados por seis moléculas de agua en una distribución octaédrica.

racción depende de la carga y tamaño del ion así como de la magnitud del momento dipolar y del tamaño de la molécula. Las cargas en los cationes están más concentradas porque estos iones suelen ser más pequeños que los aniones. En consecuencia, con una carga de igual magnitud, un catión experimenta una interacción más fuerte con los dipolos que un anión.

La hidratación, analizada en la sección 4.1, es un ejemplo de interacción ion-dipolo. El calor de hidratación es el resultado de la interacción favorable entre los cationes y aniones de un compuesto iónico con el agua. La figura 9.3 muestra la interacción ion-dipolo entre los iones Na^{+} y Mg^{2+} con una molécula de agua, la cual tiene un gran momento dipolar (1.87 D). Como el ion Mg^{2+} tiene una carga más alta y un radio iónico más pequeño (78 pm) en relación con el ion Na^{+} (98 pm), su interacción con las moléculas de agua es más fuerte. (En realidad cada ion en disolución está rodeado por varias moléculas de agua.) En consecuencia, los calores de hidratación para los iones Na^{+} y Mg^{2+} son -405 kJ/mol y -1926 kJ/mol, respectivamente.[1] Existen diferencias semejantes para los aniones con cargas y tamaños diferentes.

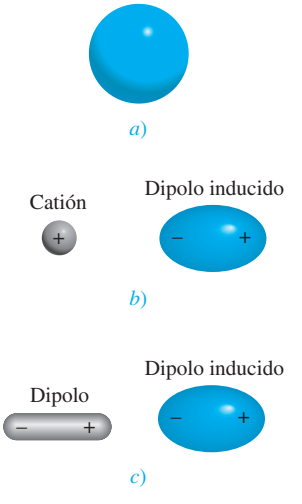


Figura 9.4 *a*) Distribución esférica de la carga en un átomo de helio. *b*) Distorsión ocasionada por el acercamiento de un catión. *c*) Distorsión ocasionada por el acercamiento de un dipolo.

Fuerzas de dispersión

¿Qué fuerzas de atracción se establecen entre las sustancias no polares? Para contestar esta pregunta, analice el esquema de la figura 9.4. Si un ion o una molécula polar se acerca a un átomo (o una molécula no polar), la distribución electrónica del átomo (o molécula) se distorsiona por la fuerza que ejerce el ion o la molécula polar, dando lugar a una clase de dipolo. Se dice que el dipolo del átomo (o molécula no polar) es un ***dipolo inducido*** porque la *separación de sus cargas positiva y negativa se debe a la proximidad de un ion o una molécula polar*. La interacción atractiva entre un ion y el dipolo inducido se conoce como *interacción ion-dipolo inducido*, en tanto que la atracción entre una molécula polar y el dipolo inducido se conoce como *interacción dipolo-dipolo inducido*.

La probabilidad de inducir un momento dipolar depende no sólo de la carga del ion o de la fuerza del dipolo, sino también de la *polarizabilidad* del átomo o molécula, es decir, de qué tan fácil se distorsiona la distribución electrónica del átomo (o molécula). En general, un átomo o molécula tiende a ser más polarizable a medida que aumenta el número de electrones y se hace más difusa la nube electrónica. Por *nube difusa* se entiende una nube electrónica que

[1] No es posible medir de manera directa el calor de hidratación de los iones individuales, pero se pueden realizar estimaciones confiables.

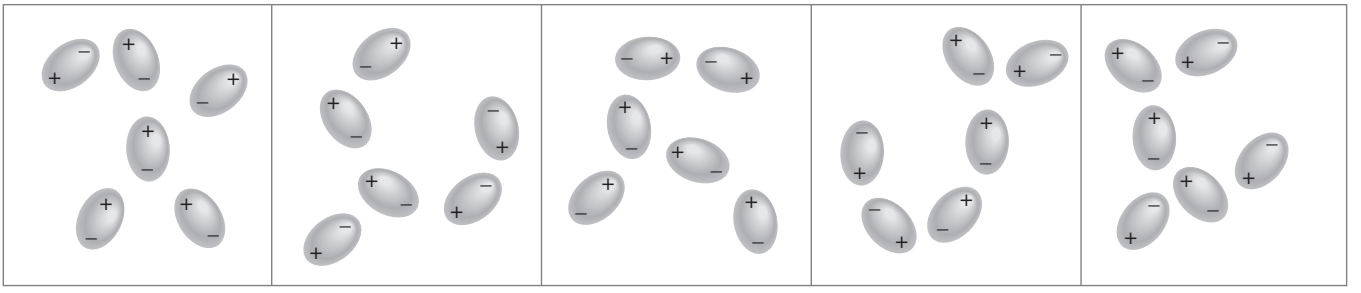


Figura 9.5 Interacción entre dipolos inducidos. Estos patrones existen tan sólo momentáneamente; al instante siguiente, se distribuyen de otra forma. Este tipo de interacción es responsable de la condensación de los gases no polares.

se distribuye en un volumen considerable, de tal forma que los electrones no están fuertemente unidos al núcleo.

El carácter polarizable de los gases que contienen átomos o moléculas no polares (por ejemplo, He y N_2) les permite condensarse. En un átomo de helio, los electrones se mueven a cierta distancia del núcleo. En un instante cualquiera los átomos pueden tener un momento dipolar generado por las posiciones específicas de los electrones. Este momento dipolar se denomina *dipolo instantáneo* porque dura sólo una pequeña fracción de segundo. En otro instante, los electrones cambian de posición y el átomo tiene un nuevo dipolo instantáneo, y así sucesivamente. Sin embargo, en un tiempo promedio (el tiempo que toma medir un momento dipolar), el átomo no tiene momento dipolar porque los dipolos instantáneos se cancelan entre sí. En un conjunto de átomos de He, es posible que el dipolo instantáneo de un solo átomo induzca un dipolo en cada uno de sus átomos vecinos (figura 9.5). En el siguiente instante, un dipolo instantáneo distinto puede crear dipolos temporales en los átomos de He que lo rodean. El punto importante es que este tipo de interacción produce ***fuerzas de dispersión***, es decir, *fuerzas de atracción que se generan a partir de los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas*. A temperaturas muy bajas (y a velocidades atómicas reducidas), las fuerzas de dispersión son lo bastante fuertes para mantener unidos a los átomos de He y hacer que el gas se condense. Esto también explica la atracción entre moléculas no polares.

En 1930, Fritz London[2] ofreció una interpretación de los dipolos temporales desde el punto de vista de la mecánica cuántica. London demostró que la magnitud de esta fuerza de atracción es directamente proporcional al grado de polarización del átomo o molécula. Como se esperaría, las fuerzas de dispersión pueden ser muy débiles. Esto es válido para el helio, que tiene un punto de ebullición de sólo 4.2 K o −269°C. (Observe que el helio tiene sólo dos electrones fuertemente unidos en el orbital 1*s*. En consecuencia, el átomo de helio es poco polarizable.)

Por simplicidad utilizamos el término "fuerzas intermoleculares", tanto para átomos como para moléculas.

Las fuerzas de dispersión aumentan con la masa molar. Como las moléculas con mayor masa molar suelen tener más electrones, las fuerzas de dispersión aumentan con el número de electrones. Además, una mayor masa molar a menudo refleja un átomo más grande, y es más fácil alterar su distribución electrónica porque el núcleo atrae con menos fuerza a los electrones externos. En la tabla 9.2 se comparan los puntos de fusión de sustancias afines formadas por moléculas no polares. Como es de esperar, el punto de fusión aumenta con el número de electrones en la molécula. Dado que todas estas moléculas son no polares, las únicas fuerzas intermoleculares de atracción presentes son las fuerzas de dispersión.

TABLA 9.2
Puntos de fusión de compuestos no polares semejantes

Compuesto	Punto de fusión (°C)
CH_4	−182.5
CF_4	−150.0
CCl_4	− 23.0
CBr_4	90.0
CI_4	171.0

[2] Fritz London (1900-1954). Físico alemán. London fue un físico teórico cuyo principal trabajo se basó en la superconductividad en helio líquido.

En muchos casos, las fuerzas de dispersión son comparables o incluso mayores que las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas polares. Para tomar como ejemplo un caso extremo, se comparan los puntos de ebullición de CH_3F (−78.4°C) y de CCl_4 (76.5°C). Aunque el momento dipolar de CH_3F es de 1.8 D, hierve a una temperatura mucho más baja que el CCl_4, una molécula no polar. El CCl_4 hierve a mayor temperatura sólo porque contiene más electrones. Por consiguiente, las fuerzas de dispersión entre las moléculas del CCl_4 son más fuertes que la suma de las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas de CH_3F. (Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre especies de todo tipo, ya sean neutras, con carga neta, polares o no polares.)

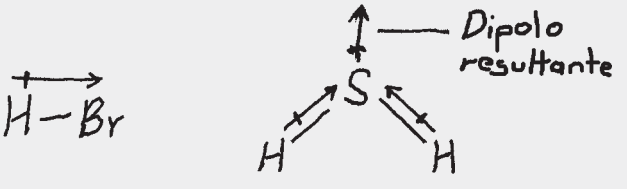
El ejemplo 9.1 muestra que si se conocen los tipos de especies presentes, es fácil determinar qué tipo de fuerzas intermoleculares existen entre ellas.

EJEMPLO 9.1

¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares existen entre los siguientes pares? *a*) HBr y H_2S, *b*) Cl_2 y CBr_4, *c*) I_2 y NO_3^- y d) NH_3 y C_6H_6.

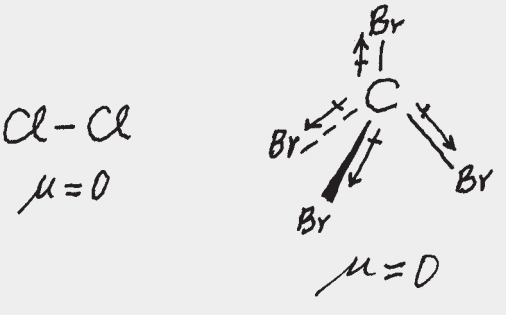
Estrategia Clasifique las especies en tres categorías: iónica, polar (que posee un momento dipolar) y no polar. Recuerde que existen fuerzas de dispersión entre *todas* las especies.

Solución *a*) Tanto el HBr como el H_2S son moléculas polares



Por tanto, las fuerzas intermoleculares presentes son fuerzas dipolo-dipolo, así como fuerzas de dispersión.

b) Tanto el Cl_2 como el CBr_4 son moléculas no polares, de manera que entre ellas sólo existen fuerzas de dispersión.



c) El I_2 es una molécula diatómica homonuclear y por tanto es no polar, así que las fuerzas entre ella y el ion NO_3^- son fuerzas del tipo ion-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

d) El NH_3 es polar y el C_6H_6 es no polar. Entre estas especies se establecen fuerzas del tipo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

Ejercicio de práctica Señale el (los) tipo(s) de fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a*) LiF, *b*) CH_4 y *c*) SO_2.

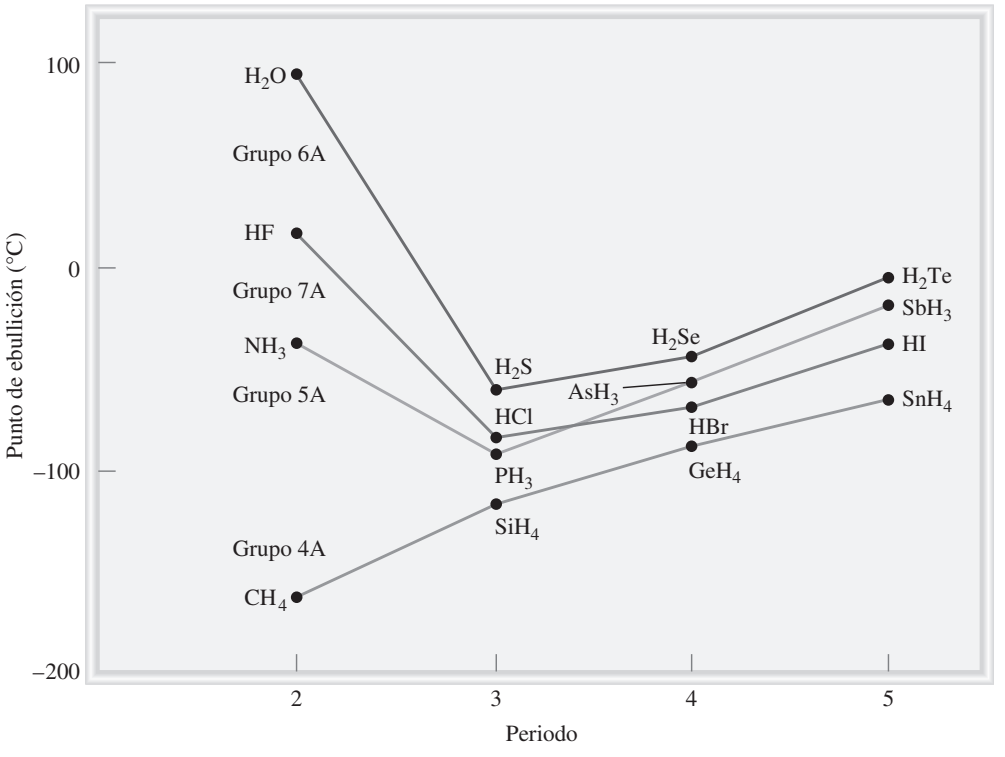


Figura 9.6 Puntos de ebullición de los compuestos con hidrógeno de los elementos de los grupos 4A, 5A, 6A y 7A. A pesar de que normalmente esperamos que el punto de ebullición se incremente a medida que se desciende en un grupo, podemos observar que tres compuestos (NH_3, H_2O y HF) se comportan de manera diferente. Esta anomalía se puede explicar en términos del puente de hidrógeno intermolecular.

El puente de hidrógeno

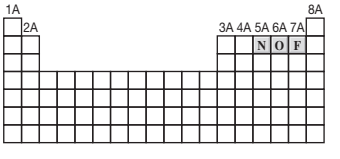
Normalmente, los puntos de ebullición de una serie de compuestos similares que contienen elementos del mismo grupo periódico se incrementan con la masa molar. Este incremento en el punto de ebullición se debe al aumento en las fuerzas de dispersión de moléculas con más electrones. Los compuestos con hidrógeno de los elementos del grupo 4A siguen esta tendencia, como se puede apreciar en la figura 9.6. El compuesto más ligero, CH_4, tiene el punto de ebullición más bajo, y el compuesto más pesado, SnH_4, tiene el punto de ebullición más alto. No obstante, los compuestos con hidrógeno de los elementos de los grupos 5A, 6A y 7A no siguen esta tendencia. En cada una de estas series, el compuesto más ligero (NH_3, H_2O y HF) tiene el punto de ebullición más alto, lo contrario a lo esperado considerando la masa molar. Esta observación debe implicar que existen atracciones intermoleculares más fuertes en el NH_3, H_2O y HF, en comparación con otras moléculas de los mismos grupos. De hecho, este tipo particularmente fuerte de atracción intermolecular se denomina ***puente* (o *enlace*) *de hidrógeno***, el cual es *un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N—H, O—H o F—H, y un átomo electronegativo de O, N o F*. Esta interacción se escribe como

$$\text{A—H}\cdots\text{B} \quad \text{o} \quad \text{A—H}\cdots\text{A}$$

A y B representan O, N o F; A—H es una molécula o parte de una molécula, y B es parte de otra molécula; la línea punteada representa al enlace de hidrógeno. Los tres átomos casi siempre están situados en línea recta, pero el ángulo AHB (o AHA) puede desviarse de la linealidad hasta 30°. Observe que los átomos de O, N y F poseen al menos un par de electrones libres capaces de interactuar con el átomo de hidrógeno en el enlace de hidrógeno.

La energía promedio de un puente de hidrógeno es demasiado grande para una interacción dipolo-dipolo (más de 40 kJ/mol). Por esta razón, los puentes de hidrógeno tienen un fuerte efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos. La figura 9.7 muestra varios ejemplos de puentes de hidrógeno.

La fuerza de un puente de hidrógeno es determinada por la interacción coulómbica entre el par libre de electrones del átomo electronegativo y el núcleo de hidrógeno. Por ejemplo,



Los tres elementos más electronegativos que participan en puentes de hidrógeno.

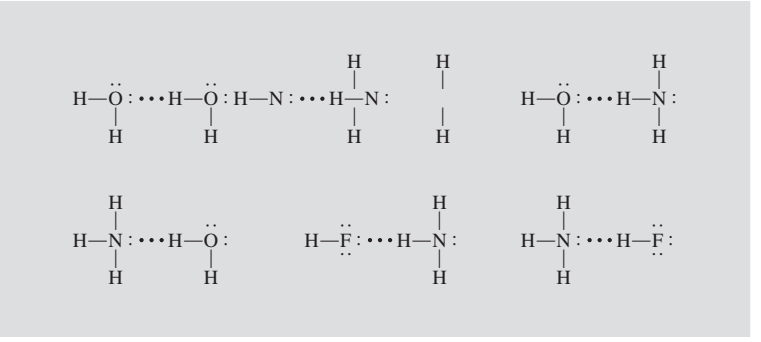
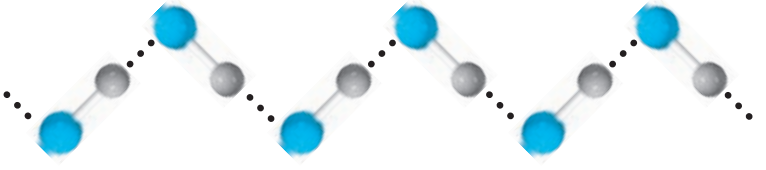
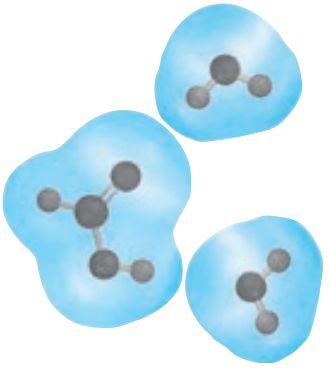


Figura 9.7 Puentes de hidrógeno en el agua, amoniaco y fluoruro de hidrógeno. Las líneas sólidas representan los puentes covalentes, las líneas punteadas representan los puentes de hidrógeno.

el flúor es más electronegativo que el oxígeno, por lo que esperaríamos que los puentes de hidrógeno en el HF líquido fueran más fuertes que en el H_2O. En la fase líquida las moléculas de HF forman cadenas en zigzag:



El HF tiene un punto de ebullición menor que el del agua porque cada molécula de H_2O toma parte en *cuatro* puentes de hidrógeno intermoleculares. Por tanto, las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas de H_2O son más fuertes que en el HF. En la sección 9.3 volveremos a analizar esta importante propiedad del agua. El ejemplo 9.2 muestra el tipo de especies capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua.



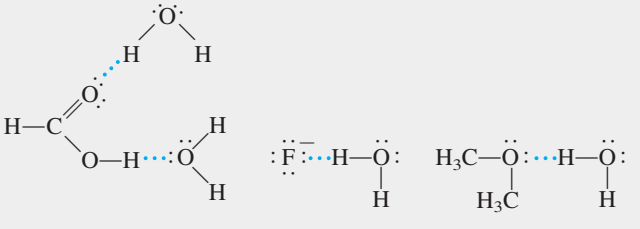
El HCOOH forma puentes de hidrógeno con dos moléculas de H_2O.

EJEMPLO 9.2

¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar puentes de hidrógeno con el agua? CH_3OCH_3, CH_4, F^-, HCOOH, Na^+.

Estrategia Una especie puede formar puentes de hidrógeno con el agua si contiene uno de tres elementos electronegativos (F, O o N) o tiene un átomo de H enlazado a uno de esos tres elementos.

Solución No hay elementos electronegativos (F, O o N) en CH_4 o en Na^+; por tanto, sólo las especies CH_3OCH_3, F^- y HCOOH pueden formar puentes de hidrógeno con el agua.



Verificación Observe que el HCOOH (ácido fórmico) puede formar puentes de hidrógeno con el agua de dos formas diferentes.

Ejercicio de práctica ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar puentes de hidrógeno entre sí? *a*) H_2S, *b*) C_6H_6, *c*) CH_3OH.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes compuestos es más probable que exista como líquido a temperatura ambiente?: etano (C_2H_6), hidracina (N_2H_4), fluorometano (CH_3F).

Las fuerzas intermoleculares analizadas hasta aquí son fuerzas de atracción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que entre las moléculas también hay fuerzas de repulsión. En consecuencia, cuando dos moléculas entran en contacto, la repulsión entre sus electrones y núcleos entra en juego. La magnitud de las fuerzas de repulsión aumenta muy rápido a medida que disminuye la distancia que separa las moléculas en una fase condensada. A esto se debe que los líquidos y sólidos sean muy difíciles de comprimir. En esas fases las moléculas ya están muy juntas y se resisten a que se les comprima aún más.

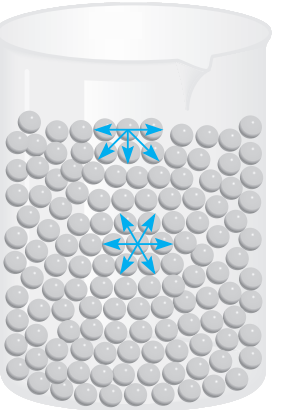


Figura 9.8 Acción de fuerzas intermoleculares sobre una molécula en la capa superficial de un líquido y en la región interna del mismo.

9.3 Propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares determinan varias de las características estructurales y propiedades de los líquidos. En esta sección veremos dos fenómenos comunes relacionados con los líquidos: la tensión superficial y la viscosidad. Más tarde analizaremos la estructura y propiedades del agua.

Tensión superficial

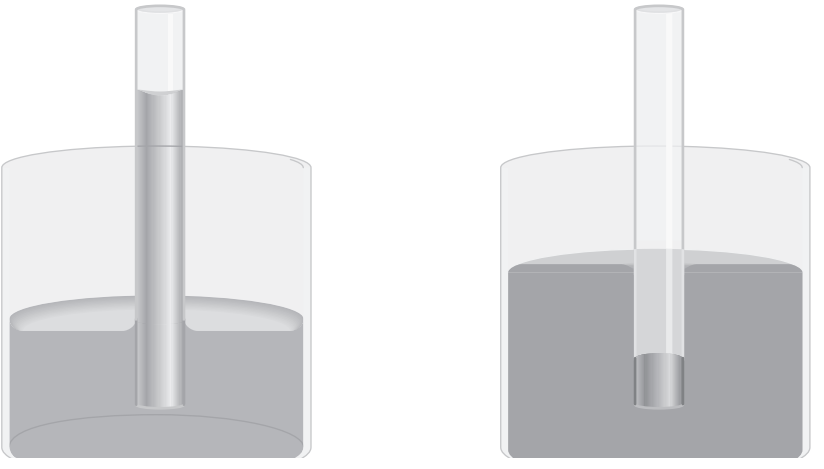
Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son atraídas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. Sin embargo, las moléculas de la superficie son atraídas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie (figura 9.8). En consecuencia, estas atracciones intermoleculares tienden a atraer esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las moléculas polares del agua y, digamos, las moléculas no polares de una cera para autos, la atracción es mínima o nula, por lo que las gotas de agua adoptan la forma de una pequeña cuenta esférica porque de esta manera se minimiza el área superficial de un líquido. La superficie cerosa de una manzana húmeda también produce el mismo efecto (figura 9.9).

La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido. La ***tensión superficial*** es *la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área* (por ejemplo, por 1 cm^2). Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes también poseen tensiones superficiales altas. Como consecuencia de los puentes de hidrógeno, el agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la de la mayoría de los líquidos.

La *acción capilar* es otro ejemplo de tensión superficial. La figura 9.10*a*) muestra el agua que sube espontáneamente en un tubo capilar cuando una delgada película de agua se adhiere a las paredes del tubo de vidrio. La tensión superficial del agua hace que esta película se contraiga y obligue al agua a elevarse hacia la parte superior del tubo. La capilaridad es el resultado de dos tipos de fuerzas. Una de ellas es la ***cohesión***, o *atracción intermolecular entre moléculas semejantes* (en este caso, las moléculas de agua); la otra fuerza, conocida como ***adhesión***, es *una atracción entre moléculas distintas*, como las del agua y las del tubo de vidrio. Si la adhesión es más fuerte que la cohesión, como sucede en la figura 9.10*a*), el contenido del tubo será impulsado hacia arriba. Este proceso continúa hasta que la fuerza adhesiva se contrarresta por el peso del agua en el tubo. Sin embargo, esta acción no es universal entre los líquidos, como se muestra en la figura 9.10*b*) para el mercurio. En éste, la cohesión es mayor que la adhesión entre el mercurio y el vidrio, de manera que cuando un tubo capilar se sumerge en este líquido, lo que sucede es una depresión o disminución del nivel del mercurio, es decir, la altura del líquido en el tubo capilar está por debajo de la superficie del mercurio.

La tensión superficial del agua permite a muchos insectos "caminar" sobre ella.

Figura 9.9 Aspecto de las gotas de agua sobre la superficie cerosa de una manzana.



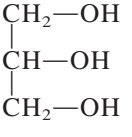
a) *b*)

Figura 9.10 *a*) Cuando la adhesión es más fuerte que la cohesión, el líquido (por ejemplo, el agua) sube por el tubo capilar. *b*) Cuando la cohesión es mayor que la adhesión, como en el caso del mercurio, se observa una depresión del líquido en el tubo capilar. Observe que el menisco del tubo del agua es cóncavo, o redondeado hacia abajo, en tanto que el del tubo del mercurio es convexo, o redondeado hacia arriba.

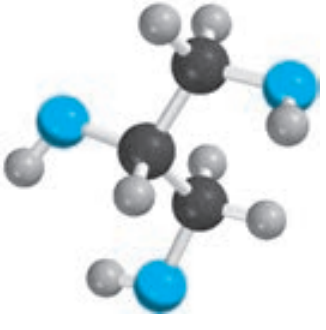
Viscosidad

La expresión "lento como melaza en enero" proviene de otra propiedad física de los líquidos conocida como viscosidad. La ***viscosidad*** es una *medida de la resistencia de los líquidos a fluir*. Cuanto más viscoso es un líquido, más lento es su flujo. La viscosidad de un líquido suele disminuir con el aumento de la temperatura; por esta razón la melaza caliente fluye más rápido que cuando está fría.

Los líquidos con fuerzas intermoleculares fuertes son más viscosos que los que tienen fuerzas intermoleculares débiles (tabla 9.3). El agua tiene mayor viscosidad que muchos otros líquidos por su capacidad para formar puentes de hidrógeno. Cabe hacer notar que la viscosidad del glicerol es mucho mayor que la de otros líquidos que se muestran en la tabla 9.3. El glicerol tiene la siguiente estructura



Como el agua, el glicerol también es capaz de formar puentes de hidrógeno. Cada molécula de glicerol tiene tres grupos —OH que pueden participar en puentes de hidrógeno con otras



El glicerol es un líquido claro, inodoro y con la consistencia de un jarabe que se utiliza para fabricar explosivos, tintas y lubricantes.

TABLA 9.3 Viscosidad de algunos líquidos comunes a 20°C

Líquido	Viscosidad (N s/m^2)*
Acetona (C_3H_6O)	3.16×10^{-4}
Benceno (C_6H_6)	6.24×10^{-4}
Sangre	4×10^{-3}
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	9.69×10^{-4}
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	2.33×10^{-4}
Etanol (C_2H_5OH)	1.20×10^{-3}
Glicerol ($C_3H_8O_3$)	1.49
Mercurio (Hg)	1.55×10^{-3}
Agua (H_2O)	1.01×10^{-3}

* Las unidades del SI de la viscosidad son newton-segundo por metro cuadrado.

moléculas de glicerol. Además, debido a su forma, las moléculas tienden más a entrelazarse que a deslizarse, como lo hacen las moléculas de líquidos menos viscosos. Estas interacciones contribuyen a su elevada viscosidad.

Revisión de conceptos

¿Por qué se aconseja a los automovilistas a que usen aceites más viscosos para sus máquinas en el verano y menos viscosos en el invierno?

Estructura y propiedades del agua

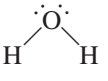
El agua es una sustancia tan común en la Tierra que casi siempre se menosprecia su naturaleza única. El agua participa en todos los procesos vitales. Es un magnífico disolvente para muchos compuestos iónicos, así como para otras sustancias que son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua.

Si el agua no tuviera la capacidad de formar puentes de hidrógeno, sería un gas a temperatura ambiente.

El agua tiene un calor específico elevado (4.184 · J/g · °C). La razón de ello es que para elevar la temperatura del agua (es decir, para aumentar la energía cinética promedio de sus moléculas), primero se deben romper muchos puentes de hidrógeno intermoleculares. Por ello, absorbe una gran cantidad de calor mientras que su temperatura sólo aumenta ligeramente. Lo opuesto también es cierto: el agua puede proporcionar mucho calor con sólo una ligera disminución de su temperatura. Por esta razón, las enormes cantidades de agua que se encuentran en nuestros lagos y océanos moderan de manera eficaz el clima de las zonas circundantes al absorber calor en el verano y proporcionar calor en invierno, únicamente mediante pequeños cambios en su temperatura.

La propiedad más sobresaliente del agua es que su forma sólida es menos densa que su forma líquida: el hielo flota en la superficie del agua líquida. Casi todas las demás sustancias tienen mayor densidad en el estado sólido que en el estado líquido (figura 9.11).

Para comprender por qué el agua es distinta, debemos examinar la estructura electrónica de la molécula de H_2O. Como vimos en el capítulo 7, en el átomo de oxígeno hay dos pares de electrones no enlazantes, o dos pares libres:



Aunque muchos compuestos pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares, lo que hace diferente al H_2O de otras moléculas polares, como NH_3 y HF, es que cada átomo de oxígeno forma *dos* puentes de hidrógeno, el mismo número de pares libres de electrones que

Mapa del potencial electrostático del agua.

Figura 9.11 Izquierda: los cubos de hielo flotan sobre el agua. Derecha: el benceno sólido se hunde en el fondo del benceno líquido.

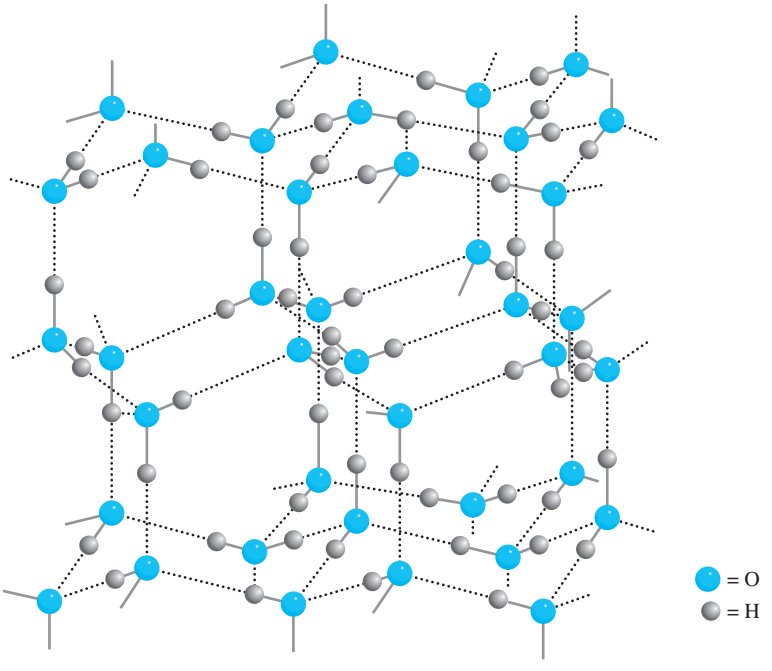


Figura 9.12 Estructura tridimensional del hielo. Cada átomo de O está enlazado a cuatro átomos de H. Los enlaces covalentes se muestran mediante las líneas sólidas pequeñas y los puentes de hidrógeno más débiles por medio de las líneas largas punteadas, entre el O y el H. El espacio vacío en la estructura explica la baja densidad del hielo.

posee este átomo. Así, las moléculas de agua se enlazan en una extensa red tridimensional donde cada átomo de oxígeno forma casi un tetraedro con cuatro átomos de hidrógeno, dos unidos por enlaces covalentes y dos por puentes de hidrógeno. Esta igualdad en el número de átomos de hidrógeno y de pares libres no es típica del NH_3 ni del HF o, para ser más precisos, de ninguna otra molécula que sea capaz de formar puentes de hidrógeno. Por consiguiente, estas moléculas forman anillos o cadenas, pero no estructuras tridimensionales.

La estructura tridimensional tan ordenada del hielo (figura 9.12) evita que las moléculas se acerquen demasiado entre ellas. Sin embargo, veamos lo que sucede cuando el hielo se funde. En el punto de fusión, varias moléculas de agua tienen suficiente energía cinética para liberarse de los puentes de hidrógeno intermoleculares. Estas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional, las cuales se rompen en pequeños conglomerados o *clusters*. Como resultado, hay más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en el hielo. Puesto que densidad = masa/volumen, la densidad del agua resulta ser mayor que la del hielo. Con un mayor calentamiento, más moléculas de agua se liberan de los puentes de hidrógeno intermoleculares, de modo que la densidad del agua tiende a aumentar con el incremento de la temperatura justo por arriba del punto de fusión. Por supuesto que, al mismo tiempo, el agua se expande al ser calentada y, por consiguiente, su densidad disminuye. Estos dos procesos, el atrapamiento de moléculas de agua libres en cavidades y la expansión térmica, actúan en sentido opuesto. De 0°C a 4°C predomina el atrapamiento y el agua se vuelve progresivamente más densa. Sin embargo, por arriba de 4°C predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye con el aumento de la temperatura (figura 9.13).

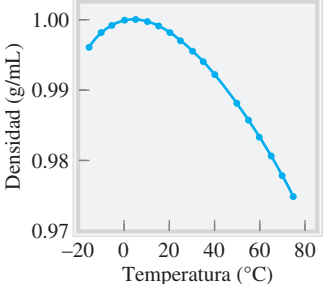


Figura 9.13 Diagrama de densidad contra temperatura para el agua líquida. La densidad máxima del agua se alcanza a 4°C. La densidad del hielo a 0°C es aproximadamente de 0.92 g/cm^3.

9.4 Estructura cristalina

Los sólidos se dividen en dos categorías: cristalinos y amorfos. El hielo es un ***sólido cristalino*** que *posee un ordenamiento estricto y regular, es decir, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas*. Gracias a la distribución de estas partículas en el sólido cristalino, las fuerzas netas de atracción intermolecular son máximas. Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de van der Waals, de puentes de hidrógeno o una combinación de todas ellas. Un *sólido amorfo*, como el vidrio, carece de un ordenamiento

QUÍMICA *en acción*

¿Por qué los lagos se congelan desde la superficie hacia el fondo?

El hecho de que el hielo sea menos denso que el agua tiene una profunda implicación ecológica. Considere como ejemplo los cambios de temperatura en el agua dulce de un lago en un clima frío. A medida que la temperatura del agua cercana a la superficie desciende, su densidad aumenta. El agua más fría entonces se hunde hacia el fondo mientras que el agua más tibia, que es menos densa, sube a la superficie. Este movimiento normal de convección continúa hasta que la temperatura en toda el agua alcanza 4°C. Por debajo de esta temperatura, la densidad del agua comienza a descender con la disminución de la temperatura (vea la figura 9.13), de manera que ya no se va hacia el fondo. Con mayor enfriamiento, el agua de la superficie comienza a congelarse. La capa de hielo formada no se hunde debido a que es menos densa que el agua líquida; incluso actúa como aislante térmico para el agua que se encuentra por debajo de ella. Si el hielo fuera más pesado, se hundiría hasta el fondo del lago y finalmente el agua se congelaría en forma ascendente. La mayoría de los organismos que habitan en el agua no sobrevivirían y se congelarían. Por fortuna, el agua de los lagos no se congela desde el fondo hacia la superficie. Esta propiedad peculiar del agua hace posible la pesca deportiva en hielo.

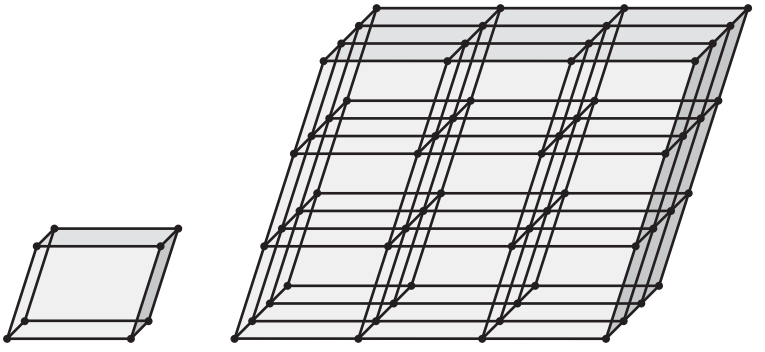
Pesca en hielo. La capa de hielo que se forma en la superficie del lago aísla el agua que está por debajo y mantiene la temperatura lo suficientemente alta para preservar la vida acuática.

bien definido y de un orden molecular repetido. En esta sección estudiaremos la estructura de los sólidos cristalinos.

Una ***celda unitaria*** es *la unidad estructural básica que se repite en un sólido cristalino*. La figura 9.14 muestra una celda unitaria y su extensión en tres dimensiones. Cada esfera representa un átomo, ion o molécula y se denomina *punto reticular*. En muchos cristales este punto en realidad no contiene tal partícula; en su lugar, puede haber varios átomos, iones o moléculas distribuidos en forma idéntica alrededor de cada punto reticular. Sin embargo, para simplificar se supone que cada punto reticular está ocupado por un solo átomo. Éste es el caso para la mayoría de los metales. Cada sólido cristalino se representa con uno de los siete tipos de celdas unitarias que se muestran en la figura 9.15. La geometría de la celda unitaria cúbica es particularmente simple porque todos los lados y ángulos son iguales. Cualesquiera de las celdas unitarias, al reproducirlas en el espacio tridimensional, forman una estructura reticular característica de un sólido cristalino.

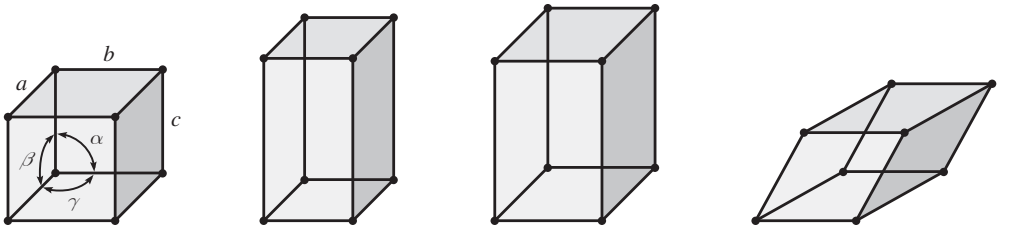
Empaquetamiento de esferas

Los requisitos geométricos generales para que se forme un cristal se entienden si se analizan las distintas formas en que se pueden empacar varias esferas idénticas (por ejemplo, las pelotas de ping-pong) para formar una estructura tridimensional ordenada. La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria final.



a) *b*)

Figura 9.14 *a*) Una celda unitaria y *b*) su extensión en tres dimensiones. Las esferas negras representan átomos o moléculas.

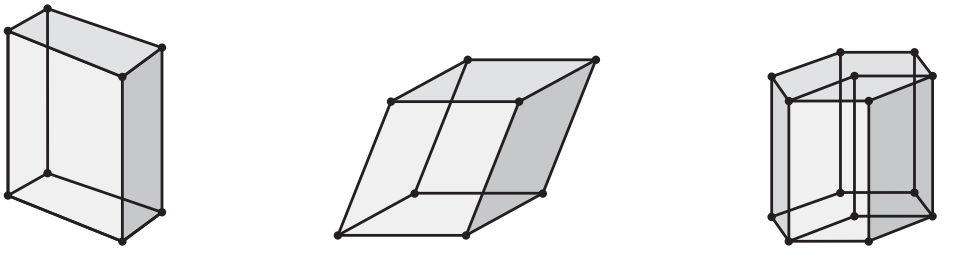


Cúbica simple
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Tetragonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Ortorrómbica
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Romboédrica
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$



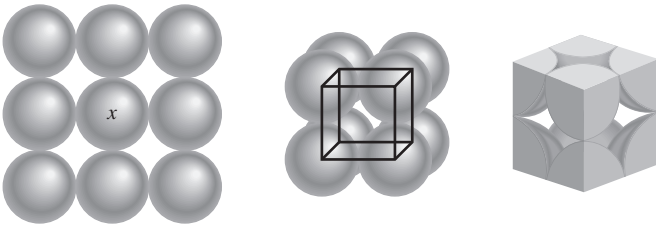
Monoclínica
$a \neq b \neq c$
$\gamma \neq \alpha = \beta = 90°$

Triclínica
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

Hexagonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

Figura 9.15 Los siete tipos de celdas unitarias. El ángulo α está definido por las aristas b y c, el ángulo β mediante las aristas a y c, y el ángulo γ mediante las aristas a y b.

En el caso más simple, una capa de esferas se puede distribuir como lo muestra la figura 9.16*a*). La estructura tridimensional se genera al colocar una capa encima y otra debajo de esta capa, de tal manera que las esferas de una capa cubren totalmente las esferas de la capa inferior. Este procedimiento se repite para generar muchas capas como las de un cristal. Examine la esfera marcada con una "*x*", y verá que ésta se encuentra en contacto con otras cuatro esferas en su misma capa, con una esfera de la capa superior y con una esfera de la capa inferior. Se dice que cada esfera con este arreglo tiene un *número de coordinación* de 6 porque tiene seis vecinos inmediatos. El ***número de coordinación*** se define como el *número de átomos (o iones) que rodean a un átomo (o ion) en una red cristalina*. Su magnitud refleja



a) *b*) *c*)

Figura 9.16 Distribución de esferas idénticas en una celda cúbica simple. *a*) Vista superior de una capa de esferas. *b*) Definición de una celda cúbica simple. *c*) Debido a que cada esfera está compartida por ocho celdas unitarias y cada cubo tiene ocho vértices, existe el equivalente de una esfera completa al interior de una celda unitaria cúbica simple.

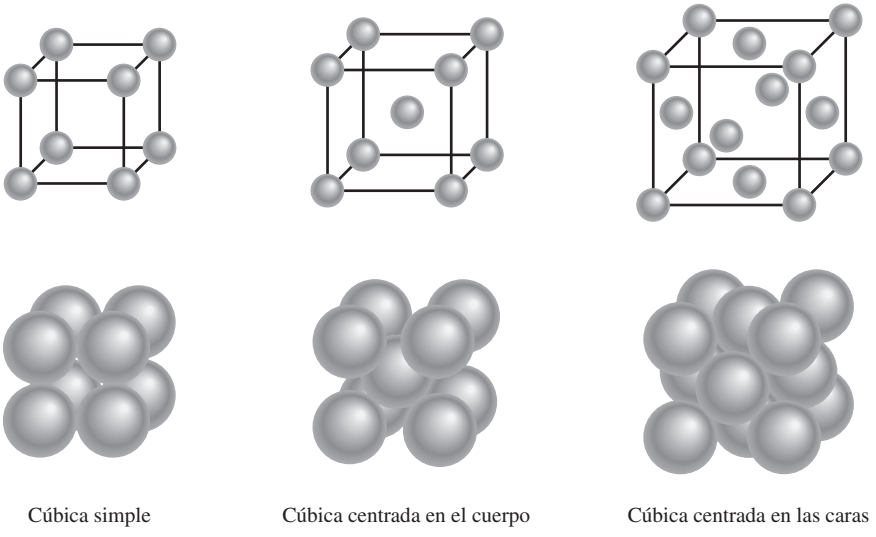


Figura 9.17 Tres tipos de celdas cúbicas. En realidad, las esferas representan átomos, moléculas o iones que están en contacto entre sí en estas celdas cúbicas.

qué tan compactas están empacadas las esferas: cuanto mayor es el número de coordinación, más juntas están las esferas. La unidad básica que se repite en la distribución de las esferas recién descrita se denomina *celda cúbica simple* (scc, por sus siglas en inglés, *simple cubic cell*) [figura 9.16*b*)].

Los otros tipos de celdas cúbicas son la *celda cúbica centrada en el cuerpo* (bcc, por sus siglas en inglés, *body-centered cubic cell*) y la *celda cúbica centrada en las caras* (fcc, por sus siglas en inglés, *face-centered cubic cell*) (figura 9.17). Una distribución cúbica centrada en el cuerpo se distingue de un cubo simple en que la segunda capa de esferas se acomoda en los huecos de la primera capa, en tanto que la tercera lo hace en los huecos de la segunda capa (figura 9.18). Cada esfera de esta estructura tiene un número de coordinación de 8 (cada una está en contacto con cuatro esferas de la capa superior y cuatro de la capa inferior). En la celda cúbica centrada en las caras hay esferas en el centro de cada una de las seis caras del cubo, además de las ocho esferas de los vértices.

Dado que cada celda unitaria de un sólido cristalino es adyacente a otras celdas unitarias, la mayoría de los átomos de la celda se comparten con las celdas vecinas. Por ejemplo, en todos los tipos de celdas cúbicas cada átomo del vértice pertenece a ocho celdas unitarias [figura 9.19*a*)]; un átomo en una arista está compartido por cuatro celdas unitarias [figura 9.19*b*)]; un átomo centrado en las caras es compartido por dos celdas unitarias [figura 9.19*c*)]. Puesto que cada esfera del vértice es compartida por ocho celdas unitarias y hay ocho vértices en un cubo, dentro de una celda cúbica simple habrá el equivalente a una sola esfera completa (vea la figura 9.17). Una celda cúbica centrada en el cuerpo contiene el equivalente a dos esferas completas, una la del centro y otra como las ocho esferas compartidas en los vértices. Una celda cúbica centrada en las caras contiene cuatro esferas completas, tres que se constituyen a partir de los seis átomos centrados en las caras y otra más de las ocho esferas compartidas en los vértices.

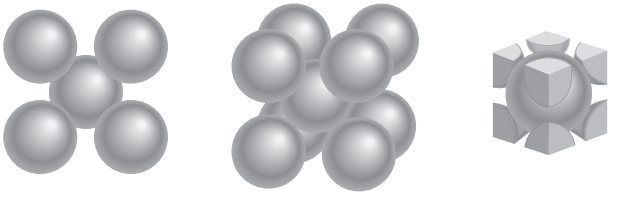


Figura 9.18 Disposición de esferas idénticas en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo. *a*) Vista superior. *b*) Definición de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. *c*) Hay un equivalente de dos esferas completas dentro de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo.

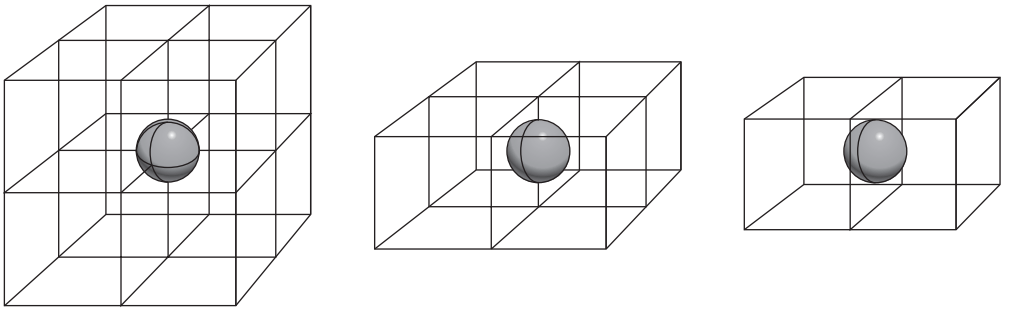
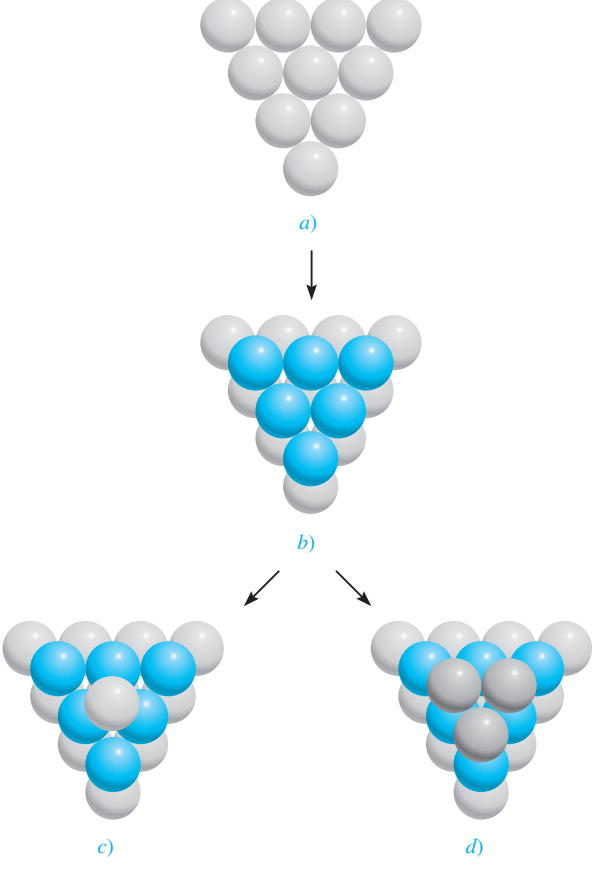


Figura 9.19 *a*) Un átomo del vértice en cualquier celda es compartido por ocho celdas unitarias. *b*) Un átomo situado en una arista es compartido por cuatro celdas unitarias. *c*) Un átomo centrado en las caras en una celda cúbica es compartido por dos celdas unitarias.

Empaquetamiento compacto

En las celdas cúbicas simple y centrada en el cuerpo hay más espacio vacío que en la celda cúbica centrada en las caras. *El arreglo más eficiente de las esferas*, denominado ***empaquetamiento compacto***, se inicia con la estructura que se observa en la figura 9.20*a*), que se llamará capa A. Examinando la única esfera encerrada, se ve claramente que la rodean seis vecinas próximas en la capa. En la segunda capa (que se llamará B) las esferas se empacan en los huecos que quedan entre las esferas de la primera capa, de manera que todas las esferas están lo más juntas posible [figura 9.20*b*)].

Figura 9.20 *a*) En una capa de empaquetamiento compacto cada esfera está en contacto con otras seis. *b*) Las esferas en una segunda capa se acomodan en los huecos que hay entre las esferas de la primera capa. *c*) En la estructura de empaquetamiento hexagonal compacto, cada esfera de la tercera capa se ubica justo encima de una esfera de la primera capa. *d*) En la estructura de empaquetamiento cúbico compacto, cada esfera de la tercera capa se acomoda en un hueco que está justo encima del hueco de la primera capa.



Hay dos formas en que la tercera capa de esferas puede cubrir la segunda capa para hacer más compacto el empaquetamiento. Las esferas se pueden acomodar en los huecos de tal modo que cada esfera de la tercera capa quede directamente sobre una esfera de la primera capa [figura 9.20c)]. Dado que no hay diferencia entre la distribución de la primera y la tercera capas, a la tercera capa también se le llama capa A. De manera alternativa, es posible que las esferas de la tercera capa se acomoden en los huecos que están directamente sobre la primera capa de esferas [figura 9.20d)]. En este caso, a esta tercera capa se le denomina capa C. La figura 9.21 muestra las "vistas separadas" y las estructuras que resultan de estos dos arreglos. El arreglo ABA se conoce como *estructura hexagonal compacta* (hcp, por sus siglas en inglés, *hexagonal close-packed structure*), y el arreglo ABC es el de una *estructura cúbica compacta* (ccp, por sus siglas en inglés, *cubic close-packed structure*), que corresponde al cubo centrado en las caras ya descrito. Observe que en la estructura hcp las esferas de cada una de las otras capas ocupan la misma posición vertical (ABABAB…), en tanto que en la estructura ccp las esferas de cada cuarta capa ocupan la misma posición vertical (ABCABCA…). Cada esfera de ambas estructuras tiene un número de coordinación de 12 (cada esfera está en contacto con seis esferas de su propia capa, tres de la capa de arriba y tres de la capa de abajo). Las estructuras hcp y ccp representan la forma más eficiente de empacar esferas idénticas en una celda unitaria, por lo que no es posible aumentar el número de coordinación más allá de 12.

Muchos metales y gases nobles, que son monoatómicos, forman cristales con estructuras hcp o ccp. Por ejemplo, los átomos de magnesio, titanio y zinc cristalizan como una estructura hcp, en tanto que el aluminio, el níquel y la plata cristalizan en la distribución ccp. Todos los gases nobles sólidos tienen la estructura ccp, a excepción del helio, que cristaliza en la estructura hcp. Es natural preguntarse por qué un conjunto de sustancias relacionadas, como los

Estas naranjas están ordenadas en un empaquetamiento compacto.

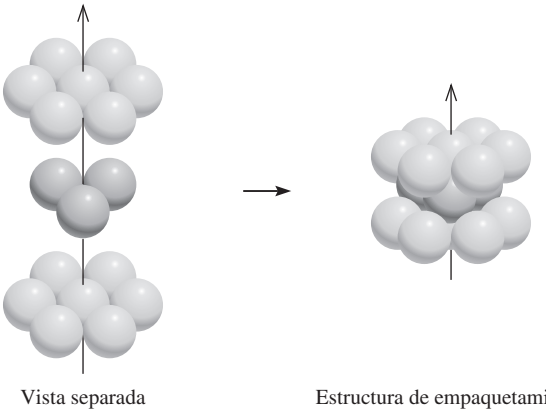
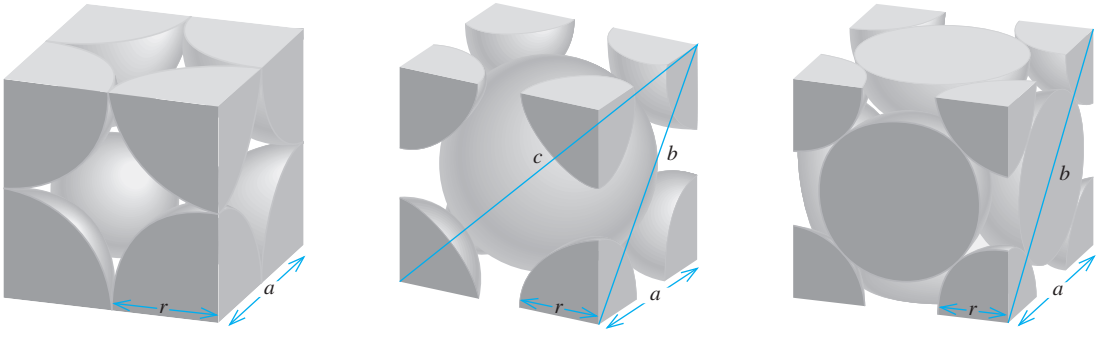


Figura 9.21 Vistas separadas de: *a*) una estructura de empaquetamiento hexagonal compacto y *b*) una estructura de empaquetamiento cúbico compacto. La flecha inclinada muestra con más claridad la celda unitaria cúbica centrada en las caras. Observe que esta distribución es la misma que la celda unitaria centrada en las caras.



scc

$a = 2r$

bcc

$b^2 = a^2 + a^2$
$c^2 = a^2 + b^2$
$= 3a^2$
$c = \sqrt{3}a = 4r$
$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

fcc

$b = 4r$
$b^2 = a^2 + a^2$
$16r^2 = 2a^2$
$a = \sqrt{8}r$

Figura 9.22 Relación entre la longitud de la arista a y el radio (r) de los átomos en una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras.

metales de transición o los gases nobles, forman estructuras cristalinas distintas. La respuesta se encuentra en la estabilidad relativa de una estructura cristalina particular, la cual está determinada por las fuerzas intermoleculares. Así, el magnesio metálico tiene la estructura hcp porque esta distribución de átomos de Mg le da mayor estabilidad al sólido.

La figura 9.22 sintetiza la relación existente entre el radio atómico r y la longitud de la arista a de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Esta relación sirve para determinar el radio atómico de una esfera si se conoce la densidad del cristal, como se verá en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 9.3

El oro (Au) cristaliza en una estructura cúbica compacta (un cubo centrado en las caras) y tiene una densidad de 19.3 g/cm^3. Calcule el radio atómico del oro en picómetros.

Estrategia Deseamos calcular el radio atómico del oro. Para una celda unitaria cúbica centrada en las caras, la relación entre el radio (r) y la longitud de la arista (a), de acuerdo con la figura 9.22, es $a = \sqrt{8}r$. Por tanto, para determinar el valor de r de un átomo de Au, necesitamos encontrar a. El volumen de un cubo es $V = a^3$ o $a = \sqrt[3]{V}$. Por tanto, si podemos determinar el volumen de una celda unitaria, podemos calcular a. En este problema conocemos la densidad.

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

(densidad: conocida; masa: se necesita encontrar; volumen: se desea calcular)

La secuencia de pasos se resume a continuación:

densidad de la celda unitaria → volumen de la celda unitaria → longitud de la arista de la celda unitaria → radio atómico del Au

(*continúa*)

Solución

Paso 1: Conocemos la densidad, así que para determinar el volumen, debemos encontrar la masa de la celda unitaria. Cada celda unitaria tiene ocho vértices y seis caras. De acuerdo con la figura 9.19, el número total de átomos en cada una de estas celdas es de

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

La masa de una celda unitaria en gramos es

$$\begin{aligned} m &= \frac{4 \text{ átomos}}{1 \text{ celda unitaria}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}} \times \frac{197.0 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} \\ &= 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/celda unitaria} \end{aligned}$$

A partir de la definición de densidad ($d = m/V$), calculamos el volumen de la celda unitaria como sigue

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g}}{19.3 \text{ g/cm}^3} = 6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Recuerde que la densidad es una propiedad intensiva, de manera que es la misma para una celda unitaria y para 1 cm^3 de sustancia.

Paso 2: Como el volumen es la longitud elevada al cubo, tomamos la raíz cúbica del volumen de la celda unitaria para obtener la longitud de la arista (a) de la celda

$$\begin{aligned} a &= \sqrt[3]{V} \\ &= \sqrt[3]{6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \\ &= 4.08 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

Paso 3: En la figura 9.22 podemos ver que el radio (r) de una esfera de Au está relacionado con la longitud de la arista mediante la expresión

$$a = \sqrt{8}r$$

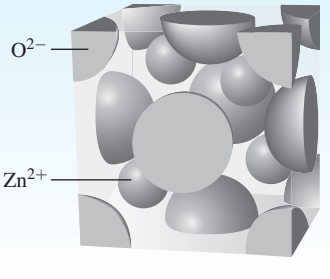
Por tanto,

$$\begin{aligned} r &= \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{8}} \\ &= 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} \\ &= 144 \text{ pm} \end{aligned}$$

Ejercicio de práctica Cuando la plata cristaliza, forma celdas cúbicas centradas en las caras. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 408.7 pm. Calcule la densidad de la plata.

Revisión de conceptos

Lo que se muestra es la celda unitaria de óxido de zinc. ¿Cuál es la fórmula del compuesto?



Resumen de conceptos

1. Todas las sustancias existen en uno de tres estados: gaseoso, líquido o sólido. La principal diferencia entre el estado condensado y el gaseoso es la distancia que separa a las moléculas.
2. Las fuerzas intermoleculares actúan entre las moléculas o entre las moléculas y los iones. Estas fuerzas de atracción casi siempre son mucho más débiles que las fuerzas de enlace.
3. Las fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas ion-dipolo atraen moléculas con momentos dipolares hacia otras moléculas polares o iones.
4. Las fuerzas de dispersión se deben a los momentos dipolares temporales inducidos en moléculas ordinariamente no polares. El grado con el cual un momento dipolar puede ser inducido en una molécula se llama polarizabilidad. Con el término "fuerzas de van der Waals" se hace referencia a las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
5. El puente (o enlace de hidrógeno) es una interacción dipolo-dipolo relativamente fuerte entre un enlace polar que contiene un átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo de O, N o F. Los puentes de hidrógeno son muy fuertes, en especial entre las moléculas de agua.
6. Los líquidos tienden a adoptar una geometría con el mínimo del área superficial. La tensión superficial es la energía necesaria para expandir el área superficial de un líquido; las fuerzas intermoleculares grandes conducen a una mayor tensión superficial.
7. La viscosidad es una medida de la resistencia de un líquido a fluir; esta propiedad disminuye con el aumento de temperatura.
8. Las moléculas de agua en el estado sólido forman una red tridimensional en la que cada átomo de oxígeno está unido por enlaces covalentes a dos átomos de hidrógeno, así como a otros por puentes de hidrógeno. Esta estructura única explica por qué el hielo es menos denso que el agua líquida, propiedad que permite la supervivencia de los seres vivos bajo el hielo en estanques y lagos en los climas fríos.
9. El agua se encuentra también idealmente ubicada por su papel eológico gracias a su alto calor específico, otra propiedad que le imparten los fuertes puentes de hidrógeno. Los grandes depósitos de agua tienen la capacidad de moderar el clima del planeta al absorber y generar cantidades sustanciales de calor con sólo pequeños cambios en su temperatura.
10. Todos los sólidos son cristalinos (con una estructura regular de átomos, iones o moléculas) o amorfos (sin una estructura regular). El vidrio es un ejemplo de un sólido amorfo.

Términos básicos

Adhesión, p. 311
Celda unitaria, p. 315
Cohesión, p. 311
Dipolo inducido, p. 306
Empaquetamiento compacto, p. 318
Fase, p. 304
Fuerzas de dispersión, p. 307
Fuerzas de van der Waals, p. 305
Fuerzas dipolo-dipolo, p. 305
Fuerzas intermoleculares, p. 305
Fuerzas intramoleculares, p. 305
Fuerzas ion-dipolo, p. 305
Número de coordinación, p. 316
Puente de hidrógeno, p. 309
Sólido cristalino, p. 314
Tensión superficial, p. 311
Viscosidad, p. 312

Desarrollo de competencias

Fuerzas intermoleculares

Preguntas de repaso

9.1 Proponga un ejemplo para cada tipo de fuerzas intermoleculares: *a*) interacción dipolo-dipolo, *b*) interacción dipolo-dipolo inducido, *c*) interacción ion-dipolo, *d*) fuerzas de dispersión, *e*) fuerzas de van der Waals.

9.2 Explique el término "polarizabilidad". ¿Qué clase de moléculas tienden a ser muy polarizables? ¿Qué relación existe entre la polarizabilidad y las fuerzas intermoleculares?

9.3 Explique la diferencia entre un momento dipolar temporal y un momento dipolar permanente.

9.4 Mencione alguna evidencia de que todos los átomos y moléculas ejercen entre sí fuerzas de atracción.

9.5 ¿Qué propiedades físicas se deberían considerar al comparar la intensidad de las fuerzas intermoleculares en los sólidos y los líquidos?

9.6 ¿Cuáles elementos pueden participar en los puentes de hidrógeno? ¿Por qué el hidrógeno es único en este tipo de interacción?

Problemas

9.7 Los compuestos Br_2 e ICl tienen el mismo número de electrones, pero el Br_2 se funde a $-7.2°C$ y el ICl se funde a 27.2°C. ¿Por qué?

9.8 Si viviera en Alaska, ¿cuál de los siguientes gases naturales almacenaría en un tanque a la intemperie durante el invierno?: metano (CH_4), propano (C_3H_8) o butano (C_4H_{10}). Justifique su elección.

9.9 Los compuestos binarios de hidrógeno de los elementos del grupo 4A y sus puntos de ebullición son: CH_4, −162°C; SiH_4, −112°C; GeH_4, −88°C y SnH_4, −52°C. Explique el incremento de los puntos de ebullición desde CH_4 hasta SnH_4.

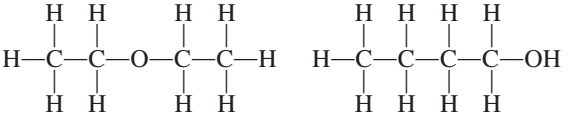
9.10 Mencione los tipos de fuerzas intermoleculares que hay entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a*) benceno (C_6H_6), *b*) CH_3Cl, *c*) PF_3, *d*) NaCl, *e*) CS_2.

9.11 El amoniaco es al mismo tiempo donador y aceptor de hidrógeno en la formación de puentes de hidrógeno. Dibuje un diagrama que muestre los puentes de hidrógeno de una molécula de amoniaco con otras dos moléculas de amoniaco.

9.12 ¿Cuáles de las especies siguientes son capaces de unirse entre sí mediante puentes de hidrógeno? *a*) C_2H_6, *b*) HI, *c*) KF, *d*) BeH_2, *e*) CH_3COOH.

9.13 Organice los siguientes compuestos en orden creciente según su punto de ebullición: RbF, CO_2, CH_3OH, CH_3Br. Justifique su elección.

9.14 El éter dietílico tiene un punto de ebullición de 34.5°C, y el 1-butanol tiene un punto de ebullición de 117°C:



éter dietílico

1-butanol

Los dos compuestos tienen el mismo tipo y número de átomos. Explique por qué son distintos sus puntos de ebullición.

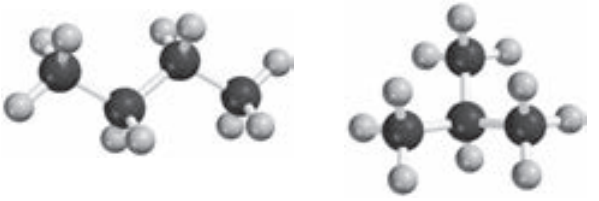
9.15 ¿De cuál miembro de cada uno de los siguientes pares de sustancias se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) O_2 y Cl_2, *b*) SO_2 y CO_2, *c*) HF y HI.

9.16 ¿De cuál sustancia de cada uno de los siguientes pares se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) Ne o Xe, *b*) CO_2 o CS_2, *c*) CH_4 o Cl_2, *d*) F_2 o LiF, *e*) NH_3 o PH_3. Explique su elección.

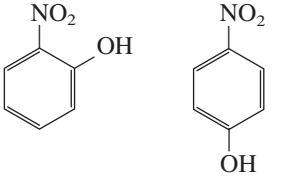
9.17 Explique, en función de las fuerzas intermoleculares, por qué: *a*) el NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4, y *b*) el KCl tiene un punto de fusión mayor que el del I_2.

9.18 ¿Qué tipo de fuerzas de atracción se deben superar para: *a*) fundir el hielo, *b*) hacer entrar en ebullición el bromo molecular, *c*) fundir el yodo sólido y *d*) disociar el F_2 en átomos de F?

9.19 Los siguientes compuestos tienen las mismas fórmulas moleculares (C_4H_{10}). ¿Cuál compuesto tendría el punto de ebullición más alto?



9.20 Explique a qué se debe la diferencia en los puntos de fusión de los compuestos siguientes:



m.p. 45°C

m.p. 115°C

(*Sugerencia:* Sólo uno de los dos puede formar puentes de hidrógeno intramoleculares.)

Propiedades de los líquidos

Preguntas de repaso

9.21 ¿Por qué los líquidos, a diferencia de los gases, son prácticamente incompresibles?

9.22 ¿Qué es la tensión superficial? ¿Qué relación existe entre esta propiedad y las fuerzas intermoleculares? ¿Cómo cambia la tensión superficial con la temperatura?

9.23 A pesar de que el acero inoxidable es mucho más denso que el agua, una navaja de afeitar de acero inoxidable puede flotar en el agua. ¿Por qué?

9.24 Utilice el agua y el mercurio como ejemplos para explicar la adhesión y la cohesión.

9.25 Un vaso se puede llenar con agua justo por encima del borde. ¿Por qué el agua no se derrama?

9.26 Dibuje diagramas que muestren la acción capilar de: *a*) el agua y *b*) el mercurio en tres tubos de diferente radio.

9.27 ¿Qué es la viscosidad? ¿Cuál es la relación entre las fuerzas intermoleculares y la viscosidad?

9.28 ¿Por qué la viscosidad de un líquido disminuye con el aumento en su temperatura?

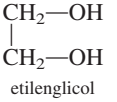
9.29 ¿Por qué el hielo es menos denso que el agua?

9.30 Las tuberías de agua que están a la intemperie se tienen que drenar o aislar durante el invierno en los climas fríos. ¿Por qué?

Problemas

9.31 ¿Cuál de los siguientes líquidos tiene mayor tensión superficial: etanol (C_2H_5OH) o éter dimetílico (CH_3OCH_3)?

9.32 ¿Cuál es la viscosidad del etilenglicol respecto del etanol y el glicerol? (Vea la tabla 9.3.)



etilenglicol

Estructura cristalina

Preguntas de repaso

9.33 Defina los términos siguientes: sólido cristalino, punto reticular, celda unitaria, número de coordinación, empaquetamiento compacto.

9.34 Describa la geometría de las siguientes celdas cúbicas: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras. ¿Cuál de estas estructuras daría la densidad más alta para el mismo tipo de átomos? ¿Cuál daría la densidad más baja?

9.35 Clasifique los estados sólidos en función de los tipos de cristales de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica. Prediga la tendencia en sus puntos de fusión y de ebullición.

9.36 Los puntos de fusión de los óxidos de los elementos del tercer periodo están entre paréntesis: Na_2O (1275°C), MgO (2800°C), Al_2O_3 (2045°C), SiO_2 (1610°C), P_4O_{10} (580°C), SO_3 (16.8°C), Cl_2O_7 (−91.5°C). Clasifique estos sólidos según los tipos de cristales que forman.

Problemas

9.37 ¿Cuál es el número de coordinación de cada esfera en: *a*) una celda cúbica simple, *b*) una celda cúbica centrada en el cuerpo y *c*) una celda cúbica centrada en las caras? Suponga que todas las esferas son iguales.

9.38 Calcule el número de esferas que se encontrarían en los puntos reticulares de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Suponga que todas las esferas son iguales.

9.39 El hierro metálico cristaliza en una red cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 287 pm. La densidad del hierro es de 7.87 g/cm^3. ¿Cuántos átomos de hierro hay dentro de una celda unitaria?

9.40 El bario metálico cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Ba están ubicados únicamente en los puntos reticulares). La longitud de la arista de la celda unitaria es de 502 pm, y la densidad del metal es de 3.50 g/cm^3. Con esta información, calcule el número de Avogadro. [*Sugerencia:* Primero calcule el volumen (en cm^3) que ocupa 1 mol de átomos de Ba en las celdas unitarias. Luego calcule el volumen (en cm^3) que ocupa un átomo de Ba en la celda unitaria. Suponga que los átomos de Ba ocupan 68% de la celda unitaria.]

9.41 El vanadio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de V ocupan únicamente los puntos reticulares). ¿Cuántos átomos de V hay en una celda unitaria?

9.42 El europio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Eu ocupan únicamente los puntos reticulares). La densidad del Eu es de 5.26 g/cm^3. Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria, en pm.

9.43 El silicio cristalino tiene una estructura cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 543 pm. La densidad del sólido es de 2.33 g/cm^3. Calcule el número de átomos de Si en cada celda unitaria.

9.44 Una celda cúbica centrada en las caras contiene 8 átomos X en los vértices de la celda y 6 átomos Y en las caras. ¿Cuál es la fórmula empírica del sólido?

Problemas adicionales

9.45 Nombre los tipos de fuerzas de atracción que se deben vencer para que: *a*) el amoniaco líquido hierva, *b*) el fósforo sólido (P_4) se funda, *c*) el CsI se disuelva en HF líquido y *d*) el potasio metálico se funda.

9.46 ¿Cuál de las siguientes propiedades indica que las fuerzas intermoleculares de un líquido son fuertes? *a*) tensión superficial muy baja, *b*) temperatura crítica muy baja, *c*) punto de ebullición muy bajo y *d*) presión de vapor muy baja.

9.47 A −35°C, el HI líquido tiene una presión de vapor mayor que el HF líquido. Explique por qué.

9.48 ¿Cuáles de los siguientes enunciados son falsos?: *a*) Las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas son mayores si éstas sólo poseen momentos dipolares temporales. *b*) Todos los compuestos que contienen átomos de hidrógeno pueden participar en la formación de puentes de hidrógeno. *c*) Las fuerzas de dispersión existen en todos los átomos, moléculas y iones. *d*) La magnitud de la interacción ion-dipolo inducido sólo depende de la carga del ion.

9.49 Explique por qué una pequeña gota de aceite en agua adopta una forma esférica. (*Sugerencia:* El aceite está formado de moléculas no polares, que tienden a evitar el contacto con el agua.)

9.50 Una medida cuantitativa de la eficiencia con que se empacan las esferas en las celdas unitarias se denomina *factor de empaquetamiento*, que es el porcentaje del espacio de la celda ocupado por las esferas. Calcule los factores de empaquetamiento de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. (*Sugerencia:* Consulte la figura 9.22 y utilice la relación $\frac{4}{3}\pi r^3$ para el volumen de una esfera, donde r es el radio de la esfera.)

Problemas especiales

9.51 El hierro cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La longitud de la celda, determinada por la difracción de rayos X, es de 286.7 pm. Dado que la densidad del hierro es de 7.874 g/cm^3, calcule el número de Avogadro.

Respuestas a los ejercicios de práctica

9.1 *a*) Fuerzas iónicas y de dispersión, *b*) fuerzas de dispersión, *c*) fuerzas de dispersión y dipolo-dipolo. **9.2** Sólo c). **9.3** 10.50 g/cm^3.

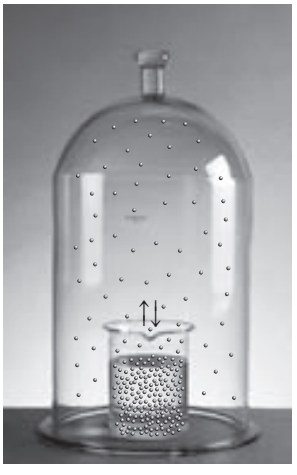
Equilibrio químico

El equilibrio entre los gases de tetróxido de dinitrógeno (incoloro) y de dióxido de nitrógeno (color café) favorece la formación de este último conforme se incrementa la temperatura (de abajo hacia arriba). Los modelos muestran moléculas de tetróxido de dinitrógeno y de dióxido de nitrógeno.

10

10.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

Pocas reacciones químicas se dan en una sola dirección. La mayoría son reversibles, al menos en cierto grado. Al inicio de un proceso reversible, la reacción lleva a la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y forman moléculas de reactivo. El ***equilibrio químico*** se alcanza cuando *las rapideces de las reacciones en un sentido y en otro se igualan, y las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes*.



Agua líquida en equilibrio con su vapor en un sistema cerrado a temperatura ambiente.

El equilibrio químico es un proceso dinámico. Se puede comparar con el movimiento de los esquiadores en un centro de esquí repleto de personas, donde el número de esquiadores que suben a la montaña por el teleférico es igual al número de esquiadores que bajan deslizándose. Aunque hay un acarreo constante de esquiadores, la cantidad de personas que hay en la cima y la que está en la base de la ladera no cambia.

Cabe señalar que en el equilibrio químico participan distintas sustancias como reactivos y productos. El equilibrio entre dos fases de la misma sustancia se denomina ***equilibrio físico*** porque *los cambios que suceden son procesos físicos*. La evaporación de agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada es un ejemplo de equilibrio físico. En este caso, el número de moléculas de H_2O que dejan la fase líquida y las que vuelven a ella es el mismo:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

(En el capítulo 4 se mostró que la doble flecha representa una reacción reversible.)

Aunque el estudio del equilibrio físico da información útil, como la presión de vapor de equilibrio, los químicos tienen un interés especial por los procesos químicos en equilibrio, como la reacción reversible entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) (figura 10.1). El avance de esta reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

puede seguirse con facilidad, ya que el N_2O_4 es un gas incoloro, en tanto que el NO_2 tiene un color café oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Suponga que se inyecta N_2O_4 en un matraz al vacío. El color café que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de NO_2. El color se vuelve más intenso a medida que se disocia más N_2O_4 hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 permanecen constantes. También es posible alcanzar un estado de equilibrio partiendo de NO_2 puro. En la medida que algunas moléculas de NO_2 se combinan para formar N_2O_4, el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 y seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambie. Estos estudios demuestran que la reacción anterior sí es reversible, ya que un componente puro (N_2O_4 o NO_2) reacciona para formar el otro gas. Es importante tener

Gases de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio.

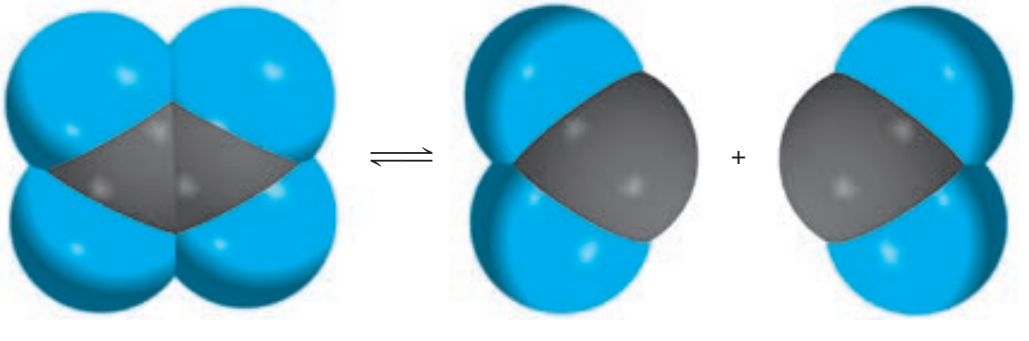


Figura 10.1 Reacción reversible entre moléculas de N_2O_4 y NO_2.

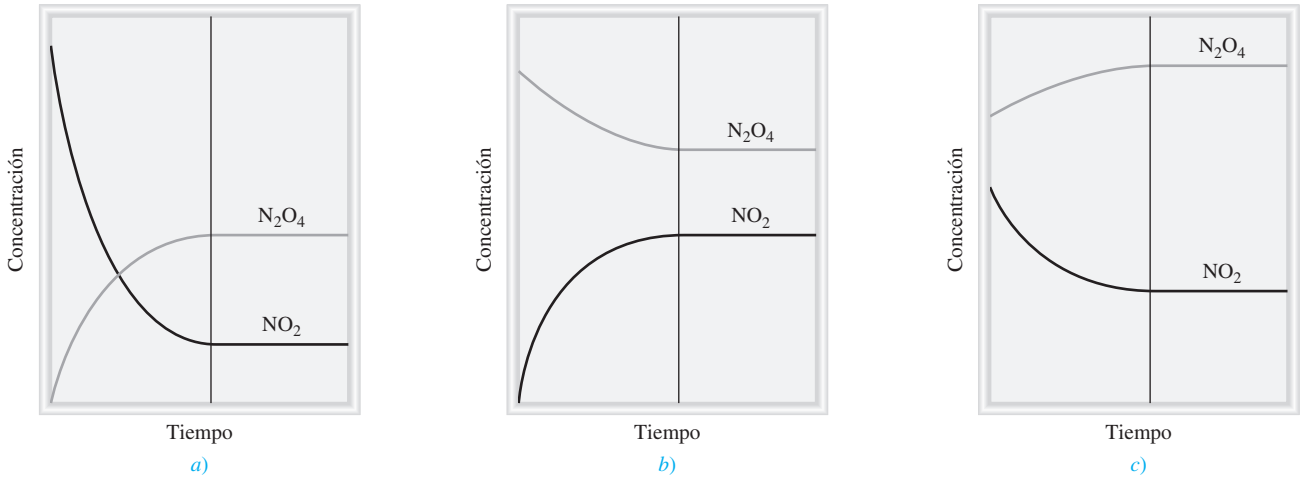


Figura 10.2 Cambio en las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 con el tiempo en tres situaciones. *a*) Inicialmente sólo está presente el NO_2. *b*) Al principio sólo se halla el N_2O_4. *c*) Al inicio está presente una mezcla de NO_2 y N_2O_4. En cada caso, se establece el equilibrio a la derecha de la línea vertical.

en cuenta que en el equilibrio no se interrumpen las conversiones de N_2O_4 a NO_2 y de NO_2 a N_2O_4. El cambio de color ya no se observa porque las dos rapideces son iguales: la remoción de moléculas de NO_2 es tan rápida como su formación, y las moléculas de N_2O_4 se forman a la misma rapidez con la que se disocian. La figura 10.2 resume estas tres condiciones.

La constante de equilibrio

En la tabla 10.1 se muestran algunos datos experimentales para el sistema $NO_2-N_2O_4$ a 25°C. Las concentraciones de los gases se expresan en molaridad y se pueden calcular a partir del número de moles de gases presentes al inicio, del número de moles en el equilibrio y del volumen del matraz (en litros). Observe que las concentraciones de equilibrio de NO_2 y N_2O_4 varían dependiendo de las concentraciones iniciales. Podemos buscar las relaciones presentes entre $[NO_2]$ y $[N_2O_4]$ en equilibrio al comparar la proporción de sus concentraciones. La proporción más simple, es decir, $[NO_2]/[N_2O_4]$, genera valores dispersos. Pero si examinamos otras posibles relaciones matemáticas, observamos que la proporción $[NO_2]^2/N_2O_4]$ en

TABLA 10.1 El sistema NO_2–N_2O_4 a 25°C

Concentraciones iniciales (*M*)		Concentraciones de equilibrio (*M*)		Relación de las concentraciones de equilibrio	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

equilibrio genera un valor casi constante que en promedio es de 4.63×10^3, sin importar las concentraciones iniciales presentes:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3} \tag{10.1}$$

donde K es una constante. Observe que el exponente 2 para $[NO_2]$ en esta expresión es el mismo que el coeficiente estequiométrico para NO_2 en la reacción reversible.

Este fenómeno puede ser generalizado con la siguiente reacción al equilibrio:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

donde a, b, c y d son coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D. Para la reacción a una temperatura dada:

En esta ecuación se deben utilizar las concentraciones de equilibrio.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \tag{10.2}$$

donde K es la ***constante de equilibrio***. La ecuación (10.2) es la expresión matemática de la ***ley de acción de masas***, propuesta por los químicos noruegos Cato Guldberg[1] y Peter Waage,[2] en 1864. Esta ley establece que *para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante K (la constante de equilibrio)*. Observe que, aunque las concentraciones pueden variar, el valor de K para una reacción dada permanece constante, siempre y cuando la reacción esté en equilibrio y la temperatura no cambie. La validez de la ecuación (10.2) y de la ley de acción de masas quedó establecida al estudiar muchas reacciones reversibles.

Los signos $\ll$ y $\gg$ significan "mucho mayor que" y "mucho menor que", respectivamente.

Por consiguiente, la constante de equilibrio se define mediante un *cociente*, cuyo numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de equilibrio de los *productos*, cada una de las cuales está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene aplicando este mismo procedimiento para las concentraciones de equilibrio de los *reactivos*. La magnitud de la constante de equilibrio indica si una reacción en equilibrio es favorable a los productos o a los reactivos. Si K es mucho mayor que 1 (es decir, $K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos. Por el contrario, si la constante de equilibrio es mucho menor que 1 (es decir, $K \ll 1$), el equilibrio se desplazará a la izquierda y favorecerá a los reactivos (figura 10.3). En este contexto, cualquier número superior a 10 se considera que es mucho mayor a 1, y un número menor a 0.1 significa que es mucho menor que 1.

Aunque el uso de los términos "reactivos" y "productos" pudiera resultar confuso porque una sustancia que es un reactivo en la reacción hacia la derecha también es el producto de la reacción hacia la izquierda, esta terminología es congruente con la convención de que las sustancias escritas al lado izquierdo de las flechas de equilibrio se consideran como "reactivos", y las que están al lado derecho, como "productos".

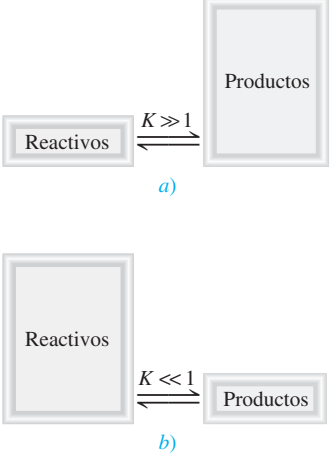


Figura 10.3 *a*) En el equilibrio hay más productos que reactivos, y se dice que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. *b*) En la situación contraria, cuando hay más reactivos que productos, se dice que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

10.2 Escritura de las expresiones de las constantes de equilibrio

El concepto de constantes de equilibrio es fundamental en química. Como veremos en breve, las constantes de equilibrio son la clave para resolver muchos tipos de problemas de este-

[1] Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Químico y matemático noruego. Guldberg realizó su investigación principalmente en el área de la termodinámica.

[2] Peter Waage (1833-1900). Químico noruego. Como su colega, Guldberg, la investigación de Waage se centró principalmente en el área de la termodinámica.

quiometría de sistemas en equilibrio. Por ejemplo, un químico industrial que desea obtener el máximo rendimiento de ácido sulfúrico, debe tener un conocimiento claro de las constantes de equilibrio de todas las etapas del proceso, desde la oxidación del azufre hasta la formación del producto final. Un médico especialista en casos clínicos de alteraciones en el balance ácido-base necesita conocer las constantes de equilibrio de ácidos y bases débiles. Asimismo, un conocimiento de las constantes de equilibrio de ciertas reacciones en fase gaseosa ayudará a los químicos especialistas en la atmósfera a entender mejor el proceso de destrucción del ozono en la estratosfera.

Para emplear las constantes de equilibrio necesitamos expresarlas en términos de concentraciones de reactivos y de productos. La única guía con que se cuenta es la ley de acción de masas [ecuación (10.2)], que es la fórmula general para encontrar las concentraciones de equilibrio. Sin embargo, como las concentraciones de reactivos y de productos se pueden expresar en distintas unidades, y dado que las especies que reaccionan no siempre están en la misma fase, es probable que haya más de un modo de expresar la constante de equilibrio para la *misma* reacción. Para comenzar, analizaremos reacciones en las que los reactivos y productos están en la misma fase.

Equilibrios homogéneos

El término ***equilibrio homogéneo*** se aplica a las reacciones en las que *todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase*. La disociación del N_2O_4 es un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa. La constante de equilibrio, como se presenta en la ecuación (10.1), es

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Observe que el subíndice en K_c indica que las concentraciones de las especies reactivas se expresan en molaridad o moles por litro. Las concentraciones de reactivos y productos en las reacciones de gases también se pueden expresar en términos de sus presiones parciales. De la ecuación del gas ideal se deduce que, a una temperatura constante, la presión P de un gas está en relación directa con la concentración en mol/L del gas; es decir, $P = (n/V)RT$. Así, la constante para el proceso en equilibrio,

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

puede expresarse como

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \tag{10.3}$$

donde P_{NO_2} y $P_{N_2O_4}$ son las presiones parciales de equilibrio (en atm) de NO_2 y N_2O_4, respectivamente. El subíndice en K_P indica que las concentraciones en el equilibrio están expresadas en términos de presiones.

Por lo general, K_c no es igual que K_P debido a que las presiones parciales de reactivos y productos no son iguales a sus concentraciones molares. Es posible deducir una relación simple entre K_c y K_P como sigue. Suponga el siguiente equilibrio en fase gaseosa:

$$aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$$

donde a y b son los coeficientes estequiométricos. La constante de equilibrio K_c está dada por

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

y la expresión para K_P es

$$K_P = \frac{P^b_B}{P^a_A}$$

donde P_A y P_B son las presiones parciales de A y B. Si se supone un comportamiento de gas ideal,

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

donde V es el volumen del recipiente en litros. Asimismo,

$$P_B V = n_B RT$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Al sustituir estas relaciones en la expresión para K_P, obtenemos

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a}(RT)^{b-a}$$

Ahora, tanto n_A/V como n_B/V tienen unidades de mol/L y se pueden sustituir por [A] y [B], de modo que

$$K_P = \frac{[B]^b}{[A]^a}(RT)^{\Delta n}$$

$$= K_c(RT)^{\Delta n} \qquad (10.4)$$

donde

$$\Delta n = b - a$$
$$= \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$$

Como las presiones suelen expresarse en atm, la constante de los gases R es 0.0821 L · atm/K · mol, y la expresión que relaciona K_P y K_c es

Para utilizar esta ecuación, las presiones en K_P deben expresarse en atm.

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n} \qquad (10.5)$$

En general, $K_P \neq K_c$, excepto en el caso especial en el que $\Delta n = 0$, como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

En este caso, la ecuación (10.5) se escribe como

Cualquier número elevado a la potencia 0 es igual a 1.

$$K_P = K_c(0.0821T)^0$$
$$= K_c$$

La ionización del ácido acético (CH_3COOH) en agua es otro ejemplo de un equilibrio homogéneo:

$$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

La constante de equilibrio es

$$K_c' = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

(Aquí usamos la prima de K_c para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene después.) En 1 L, o 1 000 g de agua, existen 1 000 g/(18.02 g/mol), o 55.5 moles de agua. En consecuencia, la "concentración" de agua, o $[H_2O]$, es de 55.5 mol/L, o 55.5 *M*. Ésta es una cantidad grande en comparación con la concentración de otras especies presentes en disolución (por lo general 1 *M* o menores), y suponemos que no cambia en forma apreciable durante el transcurso de una reacción. Así, la magnitud $[H_2O]$ la consideramos como una constante y la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

donde

$$K_c = K'_c\,[H_2O]$$

Constante de equilibrio y unidades

Observe que en general en la expresión de la constante de equilibrio no se incluyen unidades. En termodinámica, *K* se define en términos de *actividades* en vez de concentraciones. Para un sistema ideal, la actividad de una sustancia es la proporción de su concentración (o presión parcial) en relación con un valor estándar, el cual es 1 *M* (o 1 atm). Este procedimiento elimina todas las unidades pero no modifica la magnitud de la concentración o de la presión. En consecuencia, *K* no tiene unidades. Este procedimiento lo aplicaremos también en los equilibrios ácido-base y en los equilibrios de solubilidad (capítulo 11).

Para sistemas no ideales, las actividades no son exactamente iguales a las concentraciones, desde el punto de vista numérico. En algunos casos, las diferencias pueden ser apreciables. A menos que se señale lo contrario, en este libro se manejarán todos los sistemas como ideales.

Los ejemplos 10.1 a 10.3 muestran el procedimiento para escribir expresiones de constante de equilibrio y para calcular el valor de ésta y de las concentraciones en el equilibrio.

EJEMPLO 10.1

Escriba las expresiones para K_c y K_P, según sea el caso, para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:

a) $HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$
b) $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
c) $CH_3COOH(ac) + C_2H_5OH(ac) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(ac) + H_2O(l)$

Estrategia Tome en cuenta que: 1) la expresión K_P se aplica sólo a reacciones entre gases y 2) la concentración del disolvente (por lo general, agua) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

Solución *a*) Como en esta reacción no hay gases presentes, no hacemos uso de K_P y sólo tenemos K_c.

$$K'_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]\,[H_2O]}$$

El HF es un ácido débil, de modo que la cantidad de agua que se consume en la ionización del ácido es insignificante comparada con la cantidad de agua presente como disolvente. Por tanto, la expresión de la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

b)

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2\,[O_2]} \qquad K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P^2_{NO}P_{O_2}}$$

(*continúa*)

c) La constante de equilibrio K'_c está dada por:

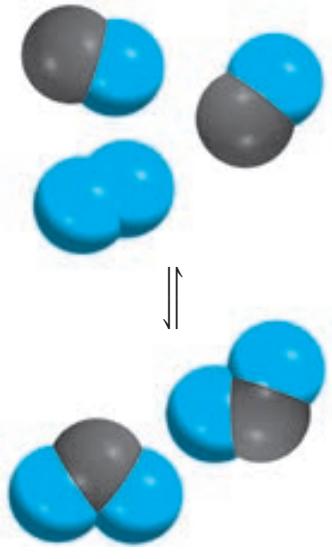
$$K'_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

Como el agua formada en la reacción es insignificante comparada con el agua presente como disolvente, su concentración no cambia, y la nueva constante de equilibrio se expresa como

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

Ejercicio de práctica Escriba las expresiones para K_c y K_P para la descomposición del pentóxido de nitrógeno:

$$2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + O_2(g)$$



$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$

EJEMPLO 10.2

Se ha estudiado el siguiente proceso en equilibrio a 230°C:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

En un experimento se encontró que las concentraciones de equilibrio de las especies reactivas son [NO] = 0.0542 *M*, [O_2] = 0.127 *M* y [NO_2] = 15.5 *M*. Calcule la constante de equilibrio (K_c) de la reacción a esta temperatura.

Estrategia Las concentraciones proporcionadas son concentraciones al equilibrio. Tienen unidades de mol/L, de manera que podemos calcular la constante de equilibrio (K_c) mediante la ley de acción de masas [ecuación (10.2)].

Solución La constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2\,[O_2]}$$

Si se sustituyen los valores de concentración, encontramos que

$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2\,(0.127)} = 6.44 \times 10^5$$

Verificación Observe que K_c no tiene unidades. Asimismo, la gran magnitud de K_c es congruente con la alta concentración del producto (NO_2) comparada con las concentraciones de los reactivos (NO y O_2).

Ejercicio de práctica El cloruro de carbonilo ($COCl_2$), también llamado fosgeno, se utilizó en la Primera Guerra Mundial como gas venenoso. Las concentraciones de equilibrio a 74°C para la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular que produce cloruro de carbonilo

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

son [CO] = 1.2×10^{-2} *M*, [Cl_2] = 0.054 *M* y [$COCl_2$] = 0.14 *M*. Calcule la constante de equilibrio (K_c).

EJEMPLO 10.3

La constante de equilibrio K_P obtenida para la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro molecular

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

es de 1.05 a 250°C. Si las presiones parciales en el equilibrio de PCl_5 y PCl_3 son de 0.875 atm y 0.463 atm, respectivamente, ¿cuál es la presión parcial de equilibrio del Cl_2 a esta temperatura?

Estrategia Las concentraciones de los gases reactivos están dadas en atm, de manera que podemos expresar la constante de equilibrio en K_P. A partir del valor conocido de K_P y de las presiones en el equilibrio de PCl_3 y PCl_5, podemos encontrar el valor de P_{Cl_2}.

Solución Primero, expresamos K_P en términos de las presiones parciales de las especies reactivas.

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

Sustituyendo las presiones parciales conocidas llegamos a

$$1.05 = \frac{(0.463)(P_{Cl_2})}{(0.875)}$$

o

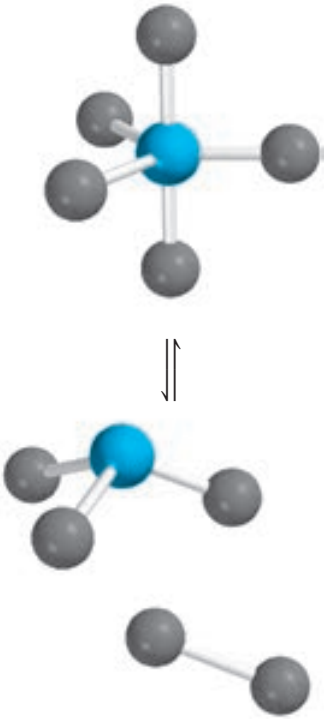
$$P_{Cl_2} = \frac{(1.05)(0.875)}{(0.463)} = 1.98 \text{ atm}$$

Verificación Observe que se ha añadido atm como unidad para P_{Cl_2}.

Ejercicio de práctica La constante de equilibrio K_P para la reacción

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

es de 158 a 1 000 K. Calcule P_{O_2} si $P_{NO_2} = 0.400$ atm y $P_{NO} = 0.270$ atm.



$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

EJEMPLO 10.4

El metanol (CH_3OH) se elabora industrialmente mediante la reacción

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

La constante de equilibrio (K_c) para la reacción es de 10.5 a 220°C. ¿Cuál es el valor de K_P a esta temperatura?

Estrategia La relación entre K_c y K_P está dada por la ecuación (10.5). ¿Cuál es el cambio en el número de moles de gases que se ha presentado de los reactivos al producto? Recuerde que

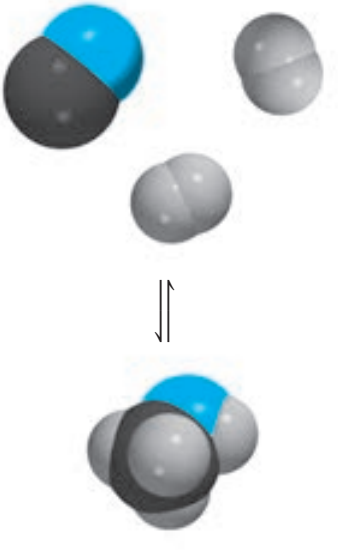
$$\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$$

¿Qué unidad de temperatura debemos utilizar?

Solución La relación entre K_c y K_P es

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

(continúa)



$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

Debido a que $T = 273 + 220 = 493$ K y $\Delta n = 1 - 3 = -2$, tenemos

$$K_P = (10.5)(0.0821 \times 493)^{-2}$$
$$= 6.41 \times 10^{-3}$$

Verificación Observe que K_P, al igual que K_c, es una cantidad adimensional. Este ejemplo muestra que podemos obtener un valor diferente de la constante de equilibrio para la misma reacción, dependiendo de que la concentración se exprese en moles por litro o en atmósferas.

Ejercicio de práctica Para la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

K_P es 4.3×10^{-4} a 375°C. Calcule K_c para la reacción.

Equilibrios heterogéneos

El mineral calcita está compuesto por carbonato de calcio, como el yeso y el mármol.

Como es de esperar, una *reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases conduce a un* ***equilibrio heterogéneo***. Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

$$K_c' = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} \tag{10.6}$$

(De nuevo, la prima para K_c sirve para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene más adelante.) Sin embargo, la "concentración" de un sólido, al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del cobre (densidad = 8.96 g/cm^3) a 20°C es la misma, ya sea para 1 gramo o 1 tonelada del metal:

$$[Cu] = \frac{8.96 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{63.55 \text{ g}} = 0.141 \text{ mol/cm}^3 = 141 \text{ mol/L}$$

Por esta razón, los términos $[CaCO_3]$ y $[CaO]$ son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. En esta forma, la ecuación (10.6) se simplifica así

$$\frac{[CaCO_3]}{[CaO]} K_c' = K_c = [CO_2] \tag{10.7}$$

donde K_c, la "nueva" constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de CO_2. Observe que el valor de K_c no depende de la cantidad de $CaCO_3$ y CaO presentes, siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio (figura 10.4).

Esta situación se puede simplificar si reemplazamos las concentraciones con las actividades. En termodinámica, la actividad de un sólido puro es 1. Por tanto, los términos de concentración tanto para $CaCO_3$ como para CaO son la unidad, y con base en la ecuación de equilibrio anterior podemos escribir $K_c = [CO_2]$. De manera similar, la actividad de un líquido puro también es igual a 1. Así, si un reactivo o producto es líquido, lo podemos omitir en la expresión de la constante de equilibrio.

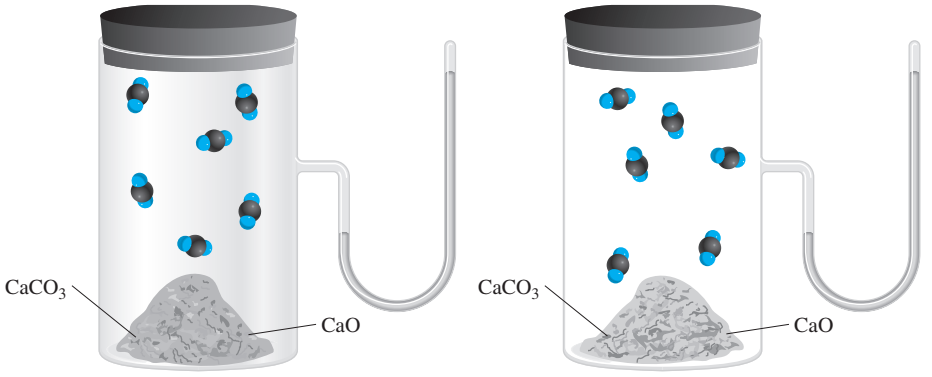


Figura 10.4 En *a*) y *b*) la presión de equilibrio del CO_2 es la misma a la misma temperatura, sin importar la presencia de cantidades diferentes de $CaCO_3$ y CaO.

También podemos expresar la constante de equilibrio como

$$K_P = P_{CO_2} \tag{10.8}$$

En este caso, la magnitud de la constante de equilibrio es igual a la presión del gas CO_2, una magnitud fácil de medir.

EJEMPLO 10.5

Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_P que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:

a) $(NH_4)_2Se(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + H_2Se(g)$
b) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$
c) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \rightleftharpoons 4PCl_3(l)$

Estrategia Omitimos cualquier sólido puro o líquido puro en cualquier expresión de la constante de equilibrio debido a que sus respectivas actividades son iguales a 1.

Solución *a*) Como $(NH_4)_2Se$ es un sólido, la constante de equilibrio K_c está dada por

$$K_c = [NH_3]^2[H_2Se]$$

Podemos expresar también la constante de equilibrio K_P en términos de las presiones parciales de NH_3 y H_2Se:

$$K_P = P^2_{NH_3} P_{H_2Se}$$

b) Aquí AgCl es un sólido, así que la constante de equilibrio está dada por

$$K_c = [Ag^+][Cl^-]$$

Dado que no hay gases presentes, no hay expresión de K_P.

c) Podemos observar que P_4 es un sólido y PCl_3 es un líquido, por lo que ninguno aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Por tanto, el valor de K_c está dado por

$$K_c = \frac{1}{[Cl_2]^6}$$

(*continúa*)

Podemos expresar también la constante de equilibrio en términos de la presión de Cl_2:

$$K_P = \frac{1}{P_{Cl_2}^6}$$

Ejercicio de práctica Escriba las expresiones de la constante de equilibrio K_c y K_P para la reacción que forma tetracarbonilníquel, un compuesto empleado para separar níquel de otras impurezas:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

EJEMPLO 10.6

En el siguiente equilibrio heterogéneo

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

La presión de CO_2 es de 0.236 atm a 800°C. Calcule: *a*) K_P y *b*) K_c para la reacción a esta temperatura.

Estrategia Dado que los sólidos puros no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, la relación entre K_c y K_P está dada por la ecuación (10.5).

Solución. *a*) Usando la ecuación (10.8) escribimos

$$\begin{aligned} K_P &= P_{CO_2} \\ &= 0.236 \end{aligned}$$

b) A partir de la ecuación (10.5), sabemos que

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

En este caso, $T = 800 + 273 = 1\ 073$ K y $\Delta n = 1$, así que al sustituir estos valores en la ecuación obtenemos

$$\begin{aligned} 0.236 &= K_c(0.0821 \times 1\ 073) \\ K_c &= 2.68 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Ejercicio de práctica Considere el siguiente equilibrio a 395 K:

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

La presión parcial de cada gas es de 0.265 atm. Calcule las magnitudes de K_P y K_c para la reacción.

Revisión de conceptos

¿Para cuál de las siguientes reacciones K_c es igual a K_P?

a) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$

b) $2H_2O_2(ac) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + O_2(g)$

c) $PCl_3(g) + 3NH_3(g) \rightleftharpoons 3HCl(g) + P(NH_2)_3(g)$

Equilibrios múltiples

Las reacciones estudiadas hasta ahora son relativamente simples. Sin embargo, existen sistemas en equilibrio más complicados en los que las moléculas del producto de un equilibrio participan en un segundo proceso en equilibrio:

$$\begin{aligned} A + B &\rightleftharpoons C + D \\ C + D &\rightleftharpoons E + F \end{aligned}$$

Los productos C y D, formados en la primera reacción, reaccionan a su vez para formar los productos E y F. En el equilibrio, podemos expresar por separado dos constantes de equilibrio:

$$K_c' = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

y

$$K_c'' = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

La reacción global está dada por la suma de las dos reacciones

$$\begin{array}{lll} A + B \rightleftharpoons C + D & & K_c' \\ C + D \rightleftharpoons E + F & & K_c'' \\ \hline \text{Reacción global:} \quad A + B \rightleftharpoons E + F & & K_c \end{array}$$

y la constante de equilibrio K_c para esta reacción global es

$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Podemos obtener esta misma expresión al multiplicar las constantes K_c' y K_c'':

$$K_c' K_c'' = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Por tanto,

$$K_c = K_c' K_c'' \tag{10.9}$$

Ahora, podemos enunciar una importante característica de los equilibrios múltiples: *Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global estará dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales*.

La ionización de los ácidos dipróticos en disolución acuosa es uno de los numerosos ejemplos conocidos de equilibrios múltiples. Para la disociación del ácido carbónico (H_2CO_3) a 25°C se han determinado las siguientes constantes de equilibrio:

$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \qquad K_c' = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_c'' = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.8 \times 10^{-11}$$

La reacción global es la suma de estas dos reacciones

$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

y la correspondiente constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Empleando la ecuación (10.9) llegamos a

$$\begin{aligned} K_c &= K_c' K_c'' \\ &= (4.2 \times 10^{-7})\,(4.8 \times 10^{-11}) \\ &= 2.0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

Revisión de conceptos

Usted cuenta con la constante de equilibrio para la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Suponga que desea calcular la constante de equilibrio para la reacción

$$N_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

¿Qué valor adicional de constante de equilibrio (para otra reacción) necesitaría para este cálculo? Suponga que todos los equilibrios se estudian a la misma temperatura.

La representación de *K* y la ecuación de equilibrio

Antes de concluir esta sección, examinaremos dos reglas importantes para escribir las constantes de equilibrio:

1. Cuando la ecuación de una reacción reversible se escribe en dirección opuesta, la constante de equilibrio es el inverso de la constante de equilibrio original. Así, si el equilibrio $NO_2-N_2O_4$ se escribe como

   El inverso de x es $1/x$.

   $$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

   entonces, a 25°C

   $$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

   Sin embargo, podemos representar de igual manera el equilibrio como

   $$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

   y la constante de equilibrio estará dada ahora por

   $$K_c' = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4.63 \times 10^{-3}} = 216$$

   Como se observa, $K_c = 1/K_c'$ o $K_cK_c' = 1.00$. Tanto K_c como K_c' son constantes de equilibrio válidas, pero no tiene sentido decir que la constante de equilibrio para el sistema $NO_2-N_2O_4$ es 4.63×10^{-3} o 216 si no se especifica cómo está escrita la ecuación de equilibrio.

2. El valor de K también depende de cómo esté balanceada la ecuación del equilibrio. Al examinar los exponentes en las siguientes expresiones que describen el mismo equilibrio:

$$\tfrac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K'_c = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{\frac{1}{2}}}$$

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K'_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

es claro que $K'_c = \sqrt{K_c}$. En la tabla 10.1 encontramos que $K_c = 4.63 \times 10^{-3}$; por tanto, $K'_c = 0.0680$.

De acuerdo con la ley de acción de masas, cada término de concentración en la expresión de la constante de equilibrio está elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico. Por tanto, si se duplica una ecuación química, la constante de equilibrio correspondiente será el cuadrado de su valor original; si se triplica la ecuación, la constante de equilibrio será el cubo del valor original, y así sucesivamente. El ejemplo del sistema $NO_2-N_2O_4$ muestra una vez más que es preciso escribir la ecuación química cuando se da el valor numérico de una constante de equilibrio.

El ejemplo 10.7 trata sobre la relación entre las constantes de equilibrio de ecuaciones balanceadas de distinta manera, pero que describen la misma reacción.

EJEMPLO 10.7

La reacción en la que se produce amoniaco se puede escribir de varias formas:

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

b) $\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

c) $\tfrac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}NH_3(g)$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada ecuación. (Exprese las concentraciones de las especies reactivas en mol/L.)

d) ¿Cómo se relacionan entre sí las constantes de equilibrio?

Estrategia Se proporcionan tres diferentes expresiones para el mismo sistema reactivo. Recuerde que la expresión de la constante de equilibrio depende de cómo se ha hecho el balanceo de la ecuación; es decir, de los coeficientes estequiométricos empleados en la ecuación.

Solución

a)
$$K_a = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

b)
$$K_b = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]^{\frac{3}{2}}}$$

c)
$$K_c = \frac{[NH_3]^{\frac{2}{3}}}{[N_2]^{\frac{1}{3}}[H_2]}$$

d)
$$K_a = K_b^2$$
$$K_a = K_c^3$$
$$K_b^2 = K_c^3 \qquad \text{o} \qquad K_b = K_c^{\frac{3}{2}}$$

Ejercicio de práctica Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para cada una de las reacciones siguientes y muestre cómo se relacionan entre sí: *a*) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$, *b*) $O_2(g) \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}O_3(g)$.

Revisión de conceptos

A partir de la siguiente expresión para la constante de equilibrio, escriba una ecuación química balanceada para la reacción en fase gaseosa.

$$K_c = \frac{[NH_3]^2[H_2O]^4}{[NO_2]^2\,[H_2]^7}$$

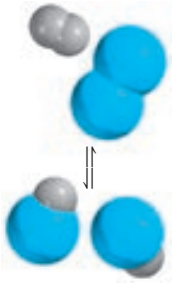
Resumen de las reglas para escribir las expresiones de las constantes de equilibrio

1. Las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada se expresan en mol/L; en la fase gaseosa, las concentraciones se pueden expresar en mol/L o en atm. K_c se relaciona con K_P mediante una ecuación simple [ecuación (10.5)].
2. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros (en equilibrios heterogéneos) y los disolventes (en equilibrios homogéneos) no aparecen en las expresiones de la constante de equilibrio.
3. La constante de equilibrio (K_c o K_P) es una cantidad adimensional.
4. Al señalar un valor para la constante de equilibrio, necesitamos especificar la ecuación balanceada y la temperatura.
5. Si una reacción representa la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

10.3 ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

Hemos visto que la constante de equilibrio para una reacción dada se calcula a partir de las concentraciones de equilibrio conocidas. Cuando ya conocemos el valor de la constante de equilibrio, usamos la ecuación (10.2) para calcular las concentraciones de equilibrio desconocidas. Cabe recordar que la constante de equilibrio tiene un valor constante sólo si la temperatura no cambia. En general, la constante de equilibrio ayuda a predecir la dirección que seguirá una mezcla de reacción para lograr el equilibrio y también permite calcular las concentraciones de reactivos y de productos una vez alcanzado el equilibrio. En esta sección estudiaremos estas aplicaciones de la constante de equilibrio.

Predicción de la dirección de una reacción



$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

La constante de equilibrio K_c para la reacción en la que se forma yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno y yodo moleculares en fase gaseosa

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

es de 54.3 a 430°C. Suponga que en cierto experimento se colocan 0.243 moles de H_2, 0.146 moles de I_2 y 1.98 moles de HI en un recipiente de 1.00 L a 430°C. ¿Habrá una reacción neta en la que se forme más I_2 y H_2 o más HI? Al insertar las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1.98)^2}{(0.243)(0.146)} = 111$$

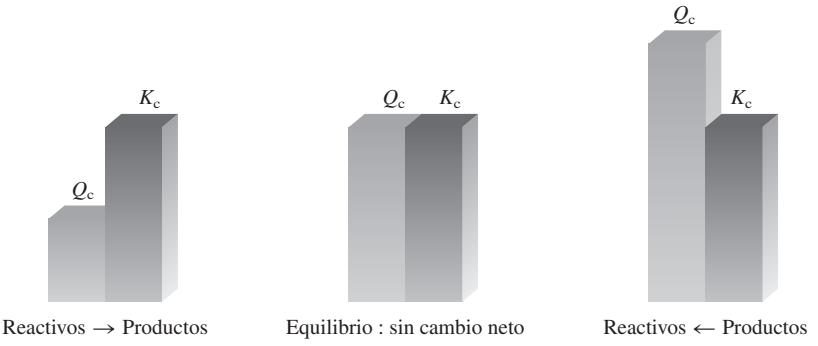


Figura 10.5 La dirección de una reacción reversible para alcanzar el equilibrio depende de las magnitudes relativas de Q_c y K_c. Observe que K_c es una constante a una temperatura determinada, pero Q_c varía de acuerdo con las cantidades relativas de reactivos y productos presentes.

donde el subíndice 0 indica las concentraciones iniciales (antes de que se logre el equilibrio). Como el cociente $[HI]_0^2/[H_2]_0[I_2]_0$ es mayor que K_c, este sistema no está en equilibrio.

Para las reacciones que no han logrado el equilibrio, como en el caso anterior, al sustituir las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio obtenemos un ***cociente de reacción (Q_c)***, en lugar de la constante de equilibrio. Para determinar la dirección de la reacción neta para llegar al equilibrio, comparamos los valores de Q_c y K_c. Esto da lugar a tres posibles situaciones:

Tenga presente que el método para calcular *Q* es el mismo que para calcular *K*, salvo que se utilizan concentraciones que no están en equilibrio.

- $Q_c < K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy pequeña. Para alcanzar el equilibrio, los reactivos deben convertirse en productos, y el sistema va de izquierda a derecha (los reactivos se consumen para formar productos).
- $Q_c = K_c$ Las concentraciones iniciales son las concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.
- $Q_c > K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy grande. Para alcanzar el equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos, de modo que el sistema va de derecha a izquierda (los productos se consumen y se forman los reactivos) para alcanzar el equilibrio.

En la figura 10.5 se comparan K_c y Q_c.

El ejemplo 10.8 muestra la utilidad de Q_c para determinar la dirección de una reacción neta hacia el equilibrio.

EJEMPLO 10.8

Al principio de una reacción hay 0.249 moles de N_2, 3.21×10^{-2} moles de H_2 y 6.42×10^{-4} moles de NH_3 en un matraz de 3.50 L a 375°C. Si la constante de equilibrio (K_c) para la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

es de 1.2 a esta temperatura, determine si el sistema está en equilibrio. Si no es así, prediga la dirección de la reacción neta.

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que podemos calcular sus concentraciones molares y, por tanto, el cociente de reacción (Q_c). ¿De qué forma una comparación entre Q_c y K_c permite determinar si el sistema está en equilibrio o, si no lo está, cuál será la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución Las concentraciones iniciales de las especies reactivas son

(*continúa*)

$$[N_2]_0 = \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711\ M$$

$$[H_2]_0 = \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3}\ M$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4}\ M$$

En seguida escribimos

$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611$$

Como Q_c es menor que K_c (1.2), el sistema no está en equilibrio. El resultado neto será un aumento en la concentración de NH_3 y una disminución en las concentraciones de N_2 y H_2. Así, la reacción neta irá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio.

Ejercicio de práctica La constante de equilibrio (K_c) para la formación de cloruro de nitrosilo, un compuesto de color amarillo naranja, a partir de óxido nítrico y cloro molecular

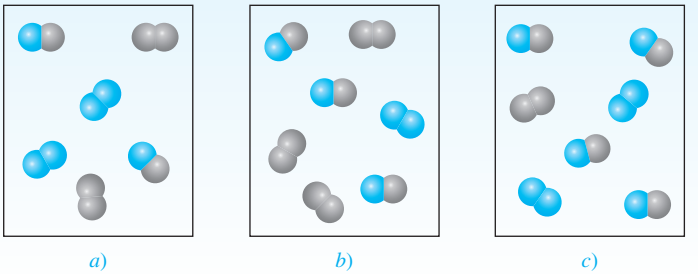
$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

tiene un valor de 6.5×10^4 a 35°C. En un experimento se mezclan 2.0×10^{-2} moles de NO, 8.3×10^{-3} moles de Cl_2 y 6.8 moles de NOCl en un matraz de 2.0 L. ¿En qué dirección el sistema alcanzará el equilibrio?

Figura 10.6 Equilibrio entre el *cis*-estilbeno y el *trans*-estilbeno. Observe que ambas moléculas tienen la misma fórmula molecular ($C_{14}H_{12}$) y también los mismos tipos de enlaces. Sin embargo, en el *cis*-estilbeno, los anillos de benceno están de un mismo lado del enlace C═C y los átomos de H están del otro, mientras que los anillos de benceno del *trans*-estilbeno (y los átomos de H) se encuentran en disposición diagonal con respecto al enlace C═C. Estos compuestos tienen diferentes puntos de fusión y momentos dipolares.

Revisión de conceptos

La constante de equilibrio (K_c) para la reacción $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ es de 3 a cierta temperatura. ¿Cuál de los siguientes diagramas corresponde a la reacción en equilibrio? Para aquellas mezclas que no están en equilibrio ¿el movimiento de la reacción neta será hacia la derecha o a la inversa para alcanzar el equilibrio?



Cálculo de las concentraciones de equilibrio

Si conocemos la constante de equilibrio para una reacción dada, podemos calcular las concentraciones de la mezcla en equilibrio a partir de las concentraciones iniciales. De hecho, es frecuente que sólo se proporcionen las concentraciones iniciales de los reactivos. Considere el siguiente sistema en el que participan dos compuestos orgánicos, *cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno, en un disolvente hidrocarbonado no polar (figura 10.6):

$$\textit{cis}\text{-estilbeno} \rightleftharpoons \textit{trans}\text{-estilbeno}$$

La constante de equilibrio (K_c) para este sistema es de 24.0 a 200°C. Suponga que al inicio sólo está presente *cis*-estilbeno en una concentración de 0.850 mol/L. ¿Cómo se calculan las concentraciones de *cis*- y *trans*-estilbeno en el equilibrio? De la estequiometría de la reacción vemos que por cada mol de *cis*-estilbeno transformado se genera un mol de *trans*-estilbeno. Sea x la concentración de equilibrio de este último compuesto en mol/L; por tanto, la concentración de *cis*-estilbeno debe ser $(0.850 - x)$ mol/L. Conviene resumir en una tabla los cambios de concentración de las especies como sigue:

	cis-estilbeno $\rightleftharpoons$	*trans*-estilbeno
Inicial (M):	0.850	0
Cambio (M):	$-x$	$+x$
Equilibrio (M):	$(0.850 - x)$	x

El procedimiento para resolver concentraciones de equilibrio algunas veces se conoce como método ICE, acrónimo de inicial, cambio y equilibrio.

Un cambio positivo (+) representa un incremento de la concentración al equilibrio, y un cambio negativo (−), una disminución de esa concentración. A continuación escribimos la expresión de la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[\textit{trans}\text{-estilbeno}]}{[\textit{cis}\text{-estilbeno}]}$$

$$24.0 = \frac{x}{0.850 - x}$$

$$x = 0.816\ M$$

Una vez resuelta x, calculamos las concentraciones de equilibrio de *cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno como sigue:

$$[\textit{cis}\text{-estilbeno}] = (0.850 - 0.816)\ M = 0.034\ M$$
$$[\textit{trans}\text{-estilbeno}] = 0.816\ M$$

Para verificar los resultados, sustituimos estas concentraciones de equilibrio para calcular K_c.

El método recién descrito para resolver problemas de constantes de equilibrio se puede resumir así:

1. Exprese las concentraciones de equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y una sola variable x que representa el cambio de concentración.
2. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de equilibrio. Si se conoce el valor de la constante de equilibrio, despeje y obtenga el valor de x.
3. Una vez conocida x, calcule las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

En los ejemplos 10.9 y 10.10 se aplica este procedimiento de tres pasos.

EJEMPLO 10.9

Una mezcla de 0.500 moles de H_2 y 0.500 moles de I_2 se coloca en un recipiente de acero inoxidable de 1.00 L a 430°C. La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ es de 54.3 a esta temperatura. Calcule las concentraciones de H_2, I_2 y HI en el equilibrio.

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que podemos calcular sus concentraciones molares. Como al inicio no estaba presente el HI, el sistema no pudo estar en equilibrio. Por tanto, una parte del H_2 reaccionará con la misma cantidad de I_2 (¿por qué?) para formar HI hasta que el equilibrio se establezca.

(*continúa*)

Solución Aplicamos el procedimiento anterior para calcular las concentraciones de equilibrio.

Paso 1: La estequiometría de la reacción es: 1 mol de H_2 reacciona con 1 mol de I_2 para producir 2 moles de HI. Sea x la disminución en la concentración (en mol/L) de H_2 y de I_2 en el equilibrio. De esto, la concentración de HI en el equilibrio debe ser $2x$. Los cambios en las concentraciones se resumen como sigue:

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
Inicial (M):	0.500		0.500		0.000
Cambio (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (M):	$(0.500 - x)$		$(0.500 - x)$		$2x$

Paso 2: La constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Al sustituir los valores, tenemos

$$54.3 = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}$$

Tomando la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se obtiene

$$7.37 = \frac{2x}{0.500 - x}$$

$$x = 0.393\ M$$

Paso 3: Las concentraciones al equilibrio son

$$[H_2] = (0.500 - 0.393)\ M = 0.107\ M$$
$$[I_2] = (0.500 - 0.393)\ M = 0.107\ M$$
$$[HI] = 2 \times 0.393\ M = 0.786\ M$$

Verificación Puede verificar las respuestas calculando K_c con estas concentraciones de equilibrio. Recuerde que K_c es una constante para una reacción en particular a una determinada temperatura.

Ejercicio de práctica Considere la reacción del ejemplo 10.9. Empezando con una concentración de 0.040 M para HI, calcule las concentraciones de HI, H_2 y I_2 en el equilibrio.

EJEMPLO 10.10

Suponga que las concentraciones iniciales de H_2, I_2 y HI son de 0.00623 M, 0.00414 M y 0.0224 M, respectivamente, para la misma reacción y temperatura descritas en el ejemplo 10.9. Calcule las concentraciones en el equilibrio de estas especies.

Estrategia A partir de las concentraciones iniciales podemos calcular el cociente de reacción (Q_c) para ver si el sistema se encuentra en equilibrio o, si no, en qué dirección procederá la reacción neta para lograr el equilibrio. Una comparación entre K_c y Q_c también permite determinar si habrá un consumo en H_2 y en I_2 o en HI cuando se establezca el equilibrio.

Solución Primero calculamos Q_c como sigue:

$$Q_c = \frac{[HI]_0^2}{[N_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0.0224)^2}{(0.00623)(0.00414)} = 19.5$$

(*continúa*)

Como Q_c (19.5) es menor que K_c (54.3), concluimos que la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio (vea figura 10.4); es decir, habrá un consumo de H_2 y de I_2 y una ganancia en HI.

Paso 1: Sea x la disminución de la concentración (en mol/L) de H_2 y de I_2 en el equilibrio. De la estequiometría de la reacción se deduce que el aumento en la concentración de HI debe ser $2x$. Estos cambios se resumen a continuación

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
Inicial (M):	0.00623		0.00414		0.0224
Cambio (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (M):	$(0.00623 - x)$		$(0.00414 - x)$		$(0.0224 + 2x)$

Paso 2: La constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Sustituyendo los valores tenemos

$$54.3 = \frac{(0.0224 + 2x)^2}{(0.00623 - x)(0.00414 - x)}$$

No es posible resolver esta ecuación por el método simple de la raíz cuadrada, ya que las concentraciones iniciales de $[H_2]$ y $[I_2]$ no son iguales. Por tanto, necesitamos efectuar primero las multiplicaciones

$$54.3(2.58 \times 10^{-5} - 0.0104x + x^2) = 5.02 \times 10^{-4} + 0.0896x + 4x^2$$

Se agrupan los términos y tenemos

$$50.3x^2 - 0.654x + 8.98 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática de la forma $ax^2 + bx + c = 0$. La solución para una ecuación cuadrática es

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Los valores de los coeficientes son $a = 50.3$, $b = -0.654$ y $c = 8.98 \times 10^{-4}$, por tanto,

$$x = \frac{0.654 \pm \sqrt{(-0.654)^2 - 4(50.3)(8.98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50.3}$$

$$x = 0.0114\ M \qquad \text{o} \qquad x = 0.00156\ M$$

La primera solución es físicamente imposible, ya que las cantidades de H_2 y de I_2 que reaccionaron serían superiores a las que estaban presentes al principio. La segunda solución da la respuesta correcta. Observe que al resolver ecuaciones cuadráticas de este tipo, una de las respuestas siempre es físicamente imposible, así que es fácil elegir el valor para x.

Paso 3: En el equilibrio, las concentraciones son

$$[H_2] = (0.00623 - 0.00156)\ M = 0.00467\ M$$
$$[I_2] = (0.00414 - 0.00156)\ M = 0.00258\ M$$
$$[HI] = (0.0224 + 2 \times 0.00156)\ M = 0.0255\ M$$

(*continúa*)

Verificación Puede verificar las respuestas mediante el cálculo de K_c utilizando las concentraciones de equilibrio. Recuerde que K_c es una constante para una reacción en particular a temperatura determinada.

Problema similar: 10.64.

Ejercicio de práctica A 1 280°C la constante de equilibrio K_c para la reacción

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

es de 1.1×10^{-3}. Si las concentraciones iniciales son $[Br_2] = 6.3 \times 10^{-2}\ M$ y $[Br] = 1.2 \times 10^{-2}\ M$, calcule las concentraciones de estas especies en el equilibrio.

Los ejemplos 10.9 y 10.10 muestran que podemos calcular las concentraciones de todas las especies reactivas en el equilibrio si conocemos la constante de equilibrio y las concentraciones iniciales. Esta información es valiosa cuando necesitamos estimar el rendimiento de una reacción. Por ejemplo, si la reacción entre H_2 y I_2 para formar HI fuera completa, el número de moles de HI formado en el ejemplo 10.9 sería de 2×0.500 mol o 1.00 mol. Sin embargo, como el proceso está en equilibrio, la cantidad real de HI formado no sería mayor que 2×0.393 mol o 0.786 mol, un rendimiento de 78.6%.

10.4 Factores que afectan el equilibrio químico

El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda. En la mayoría de los casos, este balance es muy delicado. Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para que se forme mayor o menor cantidad de producto deseado. Por ejemplo, cuando decimos que la posición de equilibrio se desplaza a la derecha, significa que la reacción neta ahora va de izquierda a derecha. Las variables que se pueden controlar en forma experimental son la concentración, la presión, el volumen y la temperatura. En esta sección estudiaremos cómo influye cada una de estas variables en el sistema de reacción en equilibrio.

Principio de Le Châtelier

Existe una regla general que ayuda a predecir en qué dirección se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura. Esta regla, conocida como el ***principio de Le Châtelier***,[3] establece que *si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio.* El término "perturbación" significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura que altera el estado de equilibrio de un sistema. El principio de Le Châtelier se utiliza para valorar los efectos de tales cambios.

Cambios en la concentración

El tiocianato de hierro(III) $[Fe(SCN)_3]$, se disuelve fácilmente en agua y da como resultado una disolución de color rojo por la presencia del ion $FeSCN^{2+}$ hidratado. El equilibrio entre el ion $FeSCN^{2+}$ no disociado y los iones Fe^{3+} y SCN^- está dado por

$$\underset{\text{rojo}}{FeSCN^{2+}(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{amarillo claro}}{Fe^{3+}(ac)} + \underset{\text{incoloro}}{SCN^-(ac)}$$

[3] Henri Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico francés. Le Châtelier realizó trabajos en el área de la metalurgia, cementos, cristales, combustibles y explosivos. También destacó por sus habilidades en administración industrial.

a) *b)* *c)* *d)*

Figura 10.7 Efecto del cambio de concentración en la posición de equilibrio. *a*) Disolución acuosa de $Fe(SCN)_3$. El color de la disolución se debe a los iones $FeSCN^{2+}$ y Fe^{3+}. *b*) Después de la adición de un poco de NaSCN a la disolución en *a*), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. *c*) Después de la adición de un poco de $Fe(NO_3)_3$ a la disolución en *a*), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. *d*) Después de la adición de un poco de $H_2C_2O_4$ a la disolución en *a*), el equilibrio se desplaza hacia la derecha. El color se debe a los iones $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

¿Qué sucede cuando agregamos tiocianato de sodio (NaSCN) a esta disolución? En este caso, la perturbación sobre el sistema en equilibrio es un aumento en la concentración de SCN^- (debido a la disociación del NaSCN). Para contrarrestar esta perturbación, algunos iones Fe^{3+} reaccionan con los iones SCN^- añadidos y el equilibrio se desplaza de derecha a izquierda:

$$FeSCN^{2+}(ac) \rightleftharpoons Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

Por consiguiente, el color rojo de la disolución se vuelve más intenso (figura 10.7). De igual modo, si agregamos nitrato de hierro(III) [$Fe(NO_3)_3$] a la disolución original, el color rojo también se acentúa porque los iones Fe^{3+} añadidos [provenientes del $Fe(NO_3)_3$] desplazarán el equilibrio de derecha a izquierda.

Suponga ahora que se agrega algo de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) a la disolución original. El ácido oxálico se ioniza en agua y forma el ion oxalato $C_2O_4^{2-}$, el cual se une fuertemente a los iones Fe^{3+} libres. Estos iones se consumen a medida que se forma el ion estable $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ de color amarillo. En consecuencia, se disocian más unidades de $FeSCN^{2+}$ y el equilibrio se desplaza de izquierda a derecha:

$$FeSCN^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

La disolución roja se volverá amarilla debido a los iones $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ formados.

Este experimento demuestra que todos los reactivos y productos se encuentran en el sistema de reacción en equilibrio. Además, al aumentar las concentraciones de los productos (Fe^{3+} o SCN^-), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, y al disminuir la concentración del producto Fe^{3+}, el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Estos cambios son los que predicen el principio de Le Châtelier.

El efecto del cambio de concentración en la posición de equilibrio se muestra en el ejemplo 10.11.

Tanto Na^+ como NO_3^- son iones espectadores incoloros.

El ácido oxálico algunas veces se emplea para eliminar de las bañeras las manchas que están compuestas por óxido, o Fe_2O_3.

El principio de Le Châtelier simplemente resume el comportamiento observado de los sistemas en equilibrio; por tanto, no es correcto decir que en un equilibrio determinado el desplazamiento tiene lugar "debido al" principio de Le Châtelier.

EJEMPLO 10.11

A 720°C, la constante de equilibrio K_c para la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

es de 2.37×10^{-3}. En cierto experimento, las concentraciones de equilibrio son: $[N_2] = 0.683\ M$, $[H_2] = 8.80\ M$ y $[NH_3] = 1.05\ M$. Suponga que se añade cierta cantidad de NH_3 a la mezcla de modo que su concentración aumenta a $3.65\ M$. *a*) Utilice el principio de Le Châtelier para predecir en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar un nuevo equilibrio. *b*) Confirme su predicción calculando el cociente de reacción Q_c y comparando su valor con el de K_c.

Estrategia *a*) ¿Cuál es la perturbación aplicada al sistema? ¿Cómo se ajusta el sistema para compensar la perturbación? *b*) En el instante en que se añade un poco de NH_3, el sistema deja

(*continúa*)

de estar en equilibrio. ¿Cómo se calcula Q_c para la reacción en este punto? ¿De qué manera la comparación entre Q_c y K_c aporta datos acerca de la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución *a)* La tensión aplicada al sistema es la adición de NH_3. Para contrarrestar este efecto, una parte del NH_3 reacciona para producir N_2 y H_2 hasta que se establece un nuevo equilibrio. Por tanto, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda, es decir,

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

b) Al instante en el que se añade un poco de NH_3, el sistema deja de estar en equilibrio. El cociente de reacción está dado por

$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[N_2]_0^3}$$
$$= \frac{(3.65)^2}{(0.683)(8.80)^3}$$
$$= 2.86 \times 10^{-2}$$

Como este valor es mayor que 2.37×10^{-3}, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda hasta que Q_c se haga igual a K_c.

En la figura 10.8 se muestran los cambios cualitativos en las concentraciones de las especies reactivas.

Ejercicio de práctica A 430°C, la constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

es de 1.5×10^5. En un experimento, las presiones iniciales de NO, O_2 y NO_2 son de 2.1×10^{-3} atm, 1.1×10^{-2} atm y 0.14 atm, respectivamente. Calcule Q_P y prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar el equilibrio.

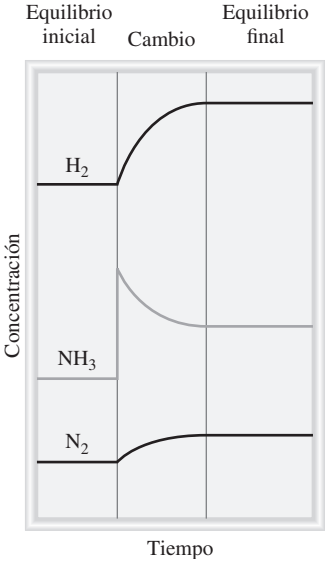


Figura 10.8 Cambios en la concentración del H_2, N_2 y NH_3 después de la adición de NH_3 a la mezcla de equilibrio. Cuando se establece el nuevo equilibrio, todas las concentraciones cambian pero K_c permanece igual debido a que la temperatura permanece constante.

Cambios en el volumen y la presión

Los cambios de presión normalmente no alteran las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada (por ejemplo, en disolución acuosa), ya que los líquidos y los sólidos son prácticamente incompresibles. En cambio, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al examinar de nuevo la ecuación del gas ideal:

$$PV = nRT$$
$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

se nota que P y V se relacionan en forma inversa: a mayor presión menor volumen, y viceversa. Observe también que el término (n/V) es la concentración del gas en mol/L, y varía directamente con la presión.

Suponga que el sistema en equilibrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

está dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móvil. ¿Qué pasaría si aumentamos la presión de los gases empujando el émbolo a temperatura constante? Como el volumen disminuye, la concentración (n/V) de NO_2 y de N_2O_4 aumenta. Dado que la concentración de NO_2 está elevada al cuadrado en la expresión de la constante de equilibrio, el incremento de la presión aumenta el numerador más que el denominador. El sistema ya no está en equilibrio, así que

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0}$$

Por consiguiente, $Q_c > K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la izquierda hasta que $Q_c = K_c$ (figura 10.9). Por el contrario, una disminución en la presión (aumento de volumen) hará que $Q_c < K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la derecha hasta que $Q_c = K_c$. (Esta conclusión también se puede predecir mediante el principio de Le Châtelier.)

En general, un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases (en este caso, la reacción hacia la izquierda), y una disminución en la presión (aumento de volumen) favorece la reacción neta que aumenta el número total de moles de gases (aquí, la reacción hacia la derecha). Para las reacciones en las que no cambia el número de moles de gases, el cambio de presión (o de volumen) no modifica la posición de equilibrio.

Es posible modificar la presión de un sistema sin cambiar su volumen. Suponga que el sistema $NO_2-N_2O_4$ está contenido en un recipiente de acero inoxidable de volumen constante. Aumentamos la presión total en el recipiente añadiendo un gas inerte (por ejemplo, helio) al sistema en equilibrio. La adición de helio a volumen constante aumenta la presión total del gas y disminuyen las fracciones molares de NO_2 y de N_2O_4; pero la presión parcial de cada gas, dada por el producto de su fracción molar y la presión total, no cambia. Por consiguiente, en tales casos la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio.

El ejemplo 10.12 muestra el efecto del cambio de presión sobre la posición de equilibrio.

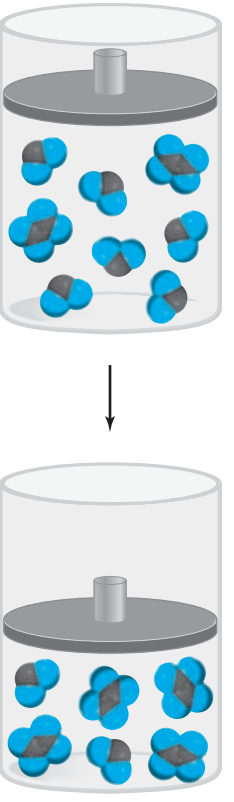


Figura 10.9 El efecto de un incremento de la presión en el equilibrio de $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.

EJEMPLO 10.12

Considere los siguientes sistemas en equilibrio:

a) $2PbS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2PbO(s) + 2SO_2(g)$

b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

c) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

Prediga la dirección de la reacción neta en cada caso al aumentar la presión (disminución del volumen) del sistema a temperatura constante.

Estrategia Un cambio en la presión puede afectar sólo el volumen de un gas, pero no el de un sólido debido a que éstos (y los líquidos) son más difíciles de comprimir. La tensión aplicada es un incremento en la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se ajustará para compensar parcialmente esta tensión. En otras palabras, el sistema se ajustará para disminuir la presión. Esto se puede lograr al desplazarse hacia el lado de la ecuación que tiene menos moles de gas. Recuerde que la presión es directamente proporcional a los moles del gas: $PV = nRT$, de manera que $P \sim n$.

Solución *a*) Considere sólo las moléculas gaseosas. En la ecuación balanceada hay 3 moles de reactivos gaseosos y 2 moles de productos gaseosos. Por tanto, la reacción neta se desplazará hacia los productos (hacia la derecha) cuando aumente la presión.

b) El número de moles de productos es 2 y el de los reactivos es 1; por tanto, la reacción neta se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia los reactivos.

c) El número de moles de productos es igual al número de moles de reactivos, de manera que el cambio de presión no tiene efecto sobre el equilibrio.

Verificación En cada caso, la predicción es congruente con el principio de Le Châtelier.

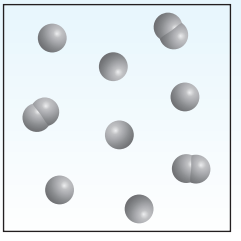
Ejercicio de práctica Para la reacción de equilibrio donde participan cloruro de nitrosilo, óxido nítrico y cloro molecular

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta como consecuencia de una disminución en la presión (incremento de volumen) del sistema a temperatura constante.

Revisión de conceptos

El siguiente diagrama muestra la reacción gaseosa $2A \rightleftharpoons A_2$ en equilibrio. Si la presión disminuye al aumentar el volumen a temperatura constante, ¿cómo cambiarían las concentraciones de A y A_2 al establecerse un nuevo equilibrio?



Cambios en la temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen pueden alterar la posición de equilibrio, es decir, las cantidades relativas de reactivos y productos, pero no modifican el valor de la constante de equilibrio. Ésta sólo se altera con los cambios en la temperatura. Para entender esto, consideremos la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

La reacción hacia la derecha es endotérmica (absorbe calor, $\Delta H° > 0$):

$$\text{calor} + N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58.0 \text{ kJ/mol}$$

por lo que la reacción inversa es exotérmica (libera calor, $\Delta H° < 0$):

$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g) + \text{calor} \qquad \Delta H° = -58.0 \text{ kJ/mol}$$

En el equilibrio a una temperatura determinada, el efecto térmico neto es cero porque no hay una reacción neta. Si tratamos el calor como si fuera un reactivo químico, entonces una elevación en la temperatura "agrega" calor al sistema y una caída en la temperatura "retira" calor del sistema. Como en un cambio de cualquier otro parámetro (concentración, presión, o volumen), el sistema se desplaza para reducir el efecto del cambio. Por tanto, un incremento en la temperatura favorece la dirección endotérmica de la reacción (de izquierda a derecha en la ecuación de equilibrio), que disminuye $[N_2O_4]$ e incrementa $[NO_2]$. Un descenso en la temperatura favorece la dirección exotérmica de la reacción (de derecha a izquierda en la ecuación de equilibrio), que disminuye $[NO_2]$ y aumenta $[N_2O_4]$. En consecuencia, la constante de equilibrio, dada por

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

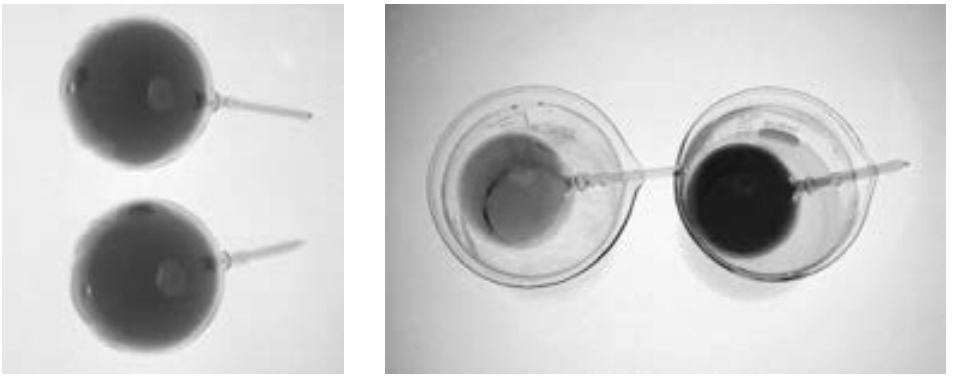
aumenta cuando el sistema se calienta y disminuye cuando el sistema se enfría (figura 10.10).

Como otro ejemplo, considere el equilibrio entre los siguientes iones:

$$\underset{\text{azul}}{CoCl_4^{2-}} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{rosa}}{Co(H_2O)_6^{2+}} + 4Cl^-$$

La formación de $CoCl_4^{2-}$ es un proceso endotérmico. Con el calentamiento, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la disolución se vuelve azul. El enfriamiento favorece la reacción exotérmica [la formación de $Co(H_2O)_6^{2+}$] y la disolución se torna rosa (figura 10.11).

En resumen, *un aumento en la temperatura favorece una reacción endotérmica y una disminución de temperatura favorece una reacción exotérmica*.



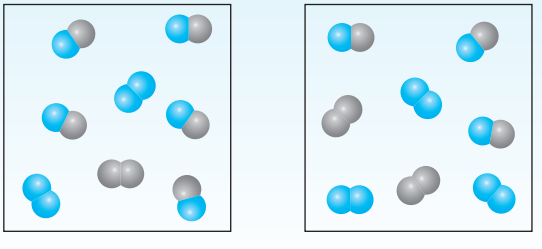
a) *b*)

Figura 10.10 *a*) Dos bombillas que contienen una mezcla de gases de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio. *b*) Cuando se sumerge una bombilla en agua helada (izquierda) el color se aclara, lo que indica la formación del gas N_2O_4 incoloro. Cuando se sumerge la otra bombilla en agua caliente, su color se oscurece, lo que indica un incremento en NO_2.

Figura 10.11 (Izquierda) el calentamiento favorece la formación del ion azul $CoCl_4^{2-}$. (Derecha) el enfriamiento favorece la formación del ion rosa $Co(H_2O)_6^{2+}$.

Revisión de conceptos

Los diagramas mostrados aquí representan la reacción $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons 2XY$ en equilibrio a dos temperaturas ($T_2 > T_1$). ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

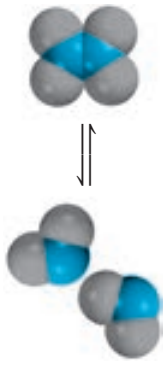


T_1 T_2

Resumen de los factores que pueden modificar la posición del equilibrio

Hasta aquí hemos analizado cuatro maneras en las que se puede alterar un sistema de reacción en equilibrio. Es importante recordar que, de las cuatro, *sólo un cambio en la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio.* Los cambios en concentración, presión y volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio en la mezcla de reacción, pero no modifican la constante de equilibrio, en tanto que la temperatura no cambie. En las secciones de *Química en acción*, en las páginas siguientes, se describen dos procesos que ilustran los efectos producidos al cambiar las condiciones de los procesos en equilibrio.

Los efectos de los cambios en la temperatura, concentración y presión, así como la adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio se tratan en el ejemplo 10.13.



$N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$

EJEMPLO 10.13

Considere el siguiente proceso en equilibrio entre el tetrafluoruro de dinitrógeno (N_2F_4) y el difluoruro de nitrógeno (NF_2):

$$N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 38.5 \text{ kJ/mol}$$

Prediga los cambios en el equilibrio si *a*) la mezcla de reacción se calienta a volumen constante; *b*) el gas N_2F_4 se retira de la mezcla de reacción a temperatura y volumen constantes y *c*) se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante.

Estrategia *a*) ¿Qué indica el signo ΔH° acerca del cambio calorífico (endotérmico o exotérmico) para la reacción de izquierda a derecha? *b*) ¿Retirar una parte de N_2F_4 incrementa o disminuye el Q_c de la reacción? *c*) ¿La disminución en la presión cambiará el volumen del sistema?

Solución *a*) La perturbación aplicada es el calor agregado al sistema. Observe que la reacción $N_2F_4 \longrightarrow 2NF_2$ es un proceso endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$), el cual absorbe calor de los alrededores. Por tanto, podemos pensar en el calor como un reactivo

$$\text{calor} + N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g)$$

El sistema se ajustará al retirar una parte del calor agregado al experimentar una reacción de descomposición (de izquierda a derecha). En consecuencia, la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[NF_2]^2}{[N_2F_4]}$$

aumentará al incrementarse la temperatura debido a que la concentración de NF_2 se ha incrementado y la de N_2F_4 ha disminuido. Recuerde que la constante de equilibrio es una constante sólo a una temperatura particular. Si la temperatura cambia, la constante de equilibrio también cambia.

b) La perturbación aquí es la remoción del gas N_2F_4. El sistema cambiará para reponer parte del N_2F_4 removido. Por tanto, el sistema cambia de derecha a izquierda hasta que se alcance el equilibrio. Como resultado, algo de NF_2 se combina para formar N_2F_4.

Comentario En este caso, la constante de equilibrio permanece sin cambio dado que la temperatura permanece constante. Parecería que K_c debiera cambiar dado que NF_2 se combina para producir N_2F_4. Sin embargo, recuérdese que al principio se removió cierta cantidad de N_2F_4. El sistema se ajusta para reponer sólo una parte de éste, de tal manera que la cantidad global de N_2F_4 ha disminuido. De hecho, al momento que se restablece el equilibrio, han disminuido las cantidades de NF_2 y de N_2F_4. Al observar la expresión de la constante de equilibrio, notamos que si se divide un numerador más pequeño entre un denominador más pequeño se obtiene el mismo valor de K_c.

c) La perturbación aplicada es una disminución de la presión (que se acompaña de un incremento en el volumen del gas). El sistema cambiará para compensar la tensión mediante el incremento de la presión. Recuerde que la presión es directamente proporcional al número de moles del gas. En la ecuación balanceada se observa que la formación de NF_2 a partir de N_2F_4 incrementa el número total de moles de gases y, por tanto, la presión. Así, el sistema cambia de izquierda a derecha para restablecer el equilibrio. La constante de equilibrio no cambia puesto que la temperatura se mantiene constante.

Problemas similares: 10.57, 10.58.

Ejercicio de práctica Considere el equilibrio entre el oxígeno molecular y el ozono:

$$3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 284 \text{ kJ/mol}$$

¿Qué efecto tendría *a*) aumentar la presión del sistema mediante la disminución del volumen, *b*) agregar O_2 al sistema, a volumen constante y *c*) disminuir la temperatura.

QUÍMICA *en acción*

La vida a grandes alturas y la producción de hemoglobina

En el cuerpo humano es necesario mantener innumerables equilibrios químicos para asegurar su bienestar fisiológico. Si las condiciones ambientales cambian, el cuerpo se debe adaptar para mantener un funcionamiento adecuado. Las consecuencias de un cambio repentino de altitud ejemplifican este hecho. Volar desde San Francisco, que está a nivel del mar, a la ciudad de México, donde la elevación es de 2.3 km (1.4 millas), o escalar una montaña de 3 km en dos días puede provocar dolor de cabeza, náuseas, fatiga extrema y otras molestias. Todos estos efectos son síntomas de hipoxia, es decir, una deficiencia en la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos corporales. En casos graves, la víctima puede caer en estado de coma e incluso morir si no se le trata en forma adecuada. Sin embargo, una persona que vive a gran altura durante semanas o meses se recupera en forma gradual de la enfermedad de las alturas y se adapta al bajo contenido de oxígeno en la atmósfera, de tal manera que puede funcionar normalmente.

La combinación de oxígeno con la molécula de hemoglobina (Hb), que transporta el oxígeno a través de la sangre, es una reacción compleja, pero para los fines de este ensayo se puede representar mediante una ecuación simplificada:

$$Hb(ac) + O_2(ac) \rightleftharpoons HbO_2(ac)$$

donde HbO_2 es la oxihemoglobina, el complejo de hemoglobina y oxígeno que es el que en realidad lleva el oxígeno a los tejidos.

La constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]}$$

A una altitud de 3 km, la presión parcial del oxígeno es de sólo 0.14 atm, comparada con 0.2 atm a nivel del mar. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una disminución en la concentración de oxígeno desplazará el equilibrio de la ecuación anterior hacia la izquierda. Este cambio reduce el aporte de oxihemoglobina a los tejidos y provoca hipoxia. Si se le da el tiempo suficiente, el organismo supera este problema formando más moléculas de hemoglobina y el equilibrio volverá a desplazarse gradualmente en favor de la formación de oxihemoglobina. El aumento en la producción de hemoglobina que satisfaga las necesidades fundamentales del organismo tarda de dos a tres semanas, y es probable que se requieran varios años para regresar a la capacidad plena. Se ha demostrado que los residentes de las zonas a gran altura tienen niveles altos de hemoglobina en la sangre; ¡a veces hasta 50% más que las personas que viven al nivel del mar!

Los montañistas necesitan semanas, e incluso meses, para aclimatarse antes de escalar cumbres como la del Monte Everest.

QUÍMICA *en acción*

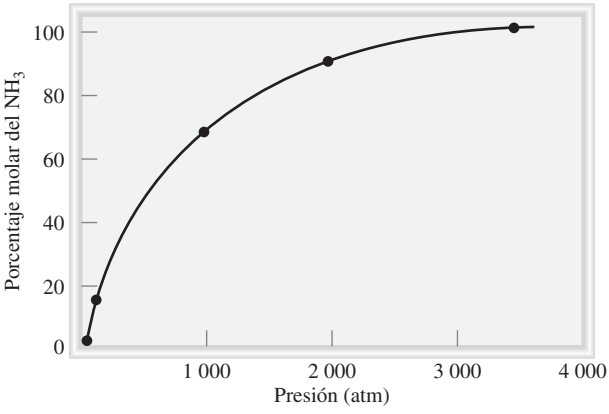
El proceso Haber

Conocer los factores que alteran el equilibrio químico tiene un gran valor práctico en los procesos industriales, como el de la síntesis de amoniaco. El proceso Haber para sintetizar este compuesto, a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares, utiliza un catalizador heterogéneo para acelerar la reacción. A continuación analizamos la reacción en equilibrio para la síntesis de amoniaco con el fin de determinar qué factores se podrían manipular para aumentar el rendimiento.

Suponga que, como un destacado químico industrial a principios del siglo XXI, se le pide que diseñe un procedimiento eficiente para sintetizar amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. Su objetivo principal es obtener un alto rendimiento de producto a un bajo costo de producción. El primer paso es examinar con cuidado la ecuación balanceada para la producción de amoniaco:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Se le ocurren dos ideas: *en primer lugar*, dado que 1 mol de N_2 reacciona con 3 moles de H_2 para producir 2 moles de NH_3 en el equilibrio, el rendimiento de NH_3 será mayor si la reacción se lleva a cabo en condiciones de presiones elevadas. Efectivamente, éste es el caso, como se muestra en la gráfica de porcentaje en mol de NH_3 en función de la presión total del sistema de reacción. *En segundo lugar*, la naturaleza exotérmica de la reacción hacia la derecha indica que la constante de equilibrio de la reacción disminuirá con el aumento en la temperatura. Por tanto, para obtener el máximo rendimiento de NH_3, la reacción deberá efectuarse a la temperatura más baja posible. La gráfica de la página siguiente muestra que el rendimiento de amoniaco es mayor con la disminución de la temperatura. Una operación a baja temperatura (por ejemplo 220 K o −53°C) también es deseable por otras razones. El punto de ebullición del NH_3 es de −33.5°C, de manera que en cuanto se forme rápidamente se condensará a la forma líquida, y como tal, es más fácil



Porcentaje en mol del NH_3 en función de las presiones totales de los gases a 425°C.

Ecuaciones básicas

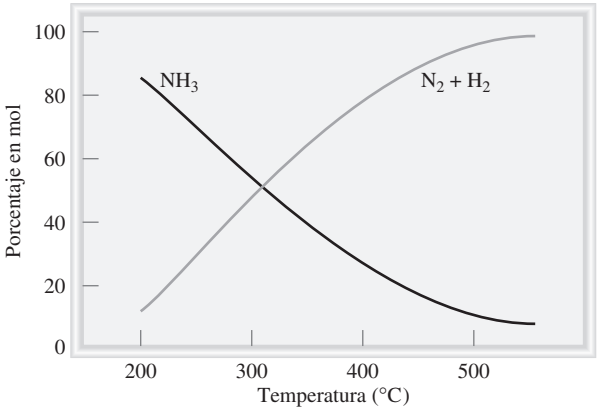
$K = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$	(10.2)	Ley de acción de masas. Expresión general de la constante de equilibrio.
$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$	(10.5)	Relación entre K_P y K_c.
$K_c = K_c' K_c''$	(10.9)	La constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio para las reacciones individuales.

Resumen de conceptos

1. El equilibrio dinámico entre fases se denomina equilibrio físico. El equilibrio químico es un proceso reversible en el que las rapideces de las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda son iguales, y las concentraciones de los reactivos y los productos no cambian con el tiempo.
2. Para la reacción química general

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio (en moles por litro) se relacionan mediante la expresión de la constante de equilibrio [ecuación (10.2)].
3. La constante de equilibrio para los gases, K_P, expresa la relación de las presiones parciales de equilibrio (en atm) de los reactivos y productos.
4. Un proceso de equilibrio químico es homogéneo cuando todos los reactivos y productos están en la misma fase. Si



Composición (porcentaje en mol) de $H_2 + N_2$ y NH_3 en equilibrio (para determinada mezcla de inicio) como función de la temperatura.

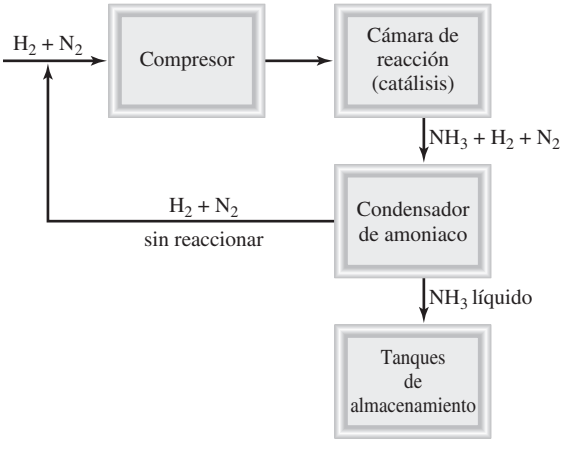


Diagrama esquemático del proceso de Haber para la síntesis del amoniaco. El calor generado a partir de la reacción se utiliza para calentar los gases entrantes.

separarlo del sistema de reacción (a esta temperatura, el H_2 y el N_2 siguen siendo gases). Por consiguiente, la reacción neta se desplazaría hacia la derecha, tal como se desea.

Por tanto, esto es lo que se podría concluir en teoría. A continuación comparamos sus recomendaciones con las condiciones reales presentes en una planta industrial. Las presiones de operación típicas son entre 500 y 1 000 atm, de modo que está en lo correcto al sugerir presiones elevadas. Además, en el proceso industrial, el NH_3 nunca alcanza su valor de equilibrio porque constantemente es removido de la mezcla de reacción en un proceso de operación continua. Este diseño tiene sentido, tal como lo anticipó. La única discrepancia es que la operación por lo general se lleva a cabo a 500°C. La operación a esta temperatura tan alta es costosa y el rendimiento de NH_3 es bajo. Sin embargo, lo que justifica esta elección es que la *rapidez* de producción de NH_3 aumenta con el incremento de temperatura. Es preferible una producción comercial más rápida de NH_3, aunque ello signifique menor rendimiento y mayor costo de operación. Por esta razón, la combinación de condiciones de presión y temperatura elevadas, junto con un catalizador adecuado, es la forma más eficiente de producir amoniaco a gran escala.

estas especies no están en la misma fase, el equilibrio es heterogéneo. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros y disolventes son constantes y no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio de una reacción.

5. Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio de la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.
6. El valor de K depende de la forma en que está balanceada la ecuación química, y la constante de equilibrio para la reacción inversa de una reacción particular es el inverso de la constante de equilibrio de dicha reacción.
7. El cociente de reacción Q tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero se aplica a una reacción que puede no estar en equilibrio. Si $Q > K$, la reacción procederá de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio. Si $Q < K$, la reacción procederá de izquierda a derecha para lograr el equilibrio.
8. El principio de Le Châtelier establece que si se presenta una perturbación externa a un sistema en equilibrio químico, el sistema se ajustará para contrarrestar parcialmente dicha tensión.
9. Sólo el cambio en la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio de una reacción en particular. Los cambios en la concentración, presión o volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos.

Términos básicos

Cociente de reacción (Q_c), p. 341
Constante de equilibrio (K), p. 328
Equilibrio físico, p. 326
Equilibrio heterogéneo, p. 354
Equilibrio homogéneo, p. 329
Equilibrio químico, p. 326
Ley de acción de masas, p. 328
Principio de Le Châtelier, p. 346

Desarrollo de competencias

El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

Preguntas de repaso

10.1 Defina equilibrio. Proporcione dos ejemplos de un equilibrio dinámico.

10.2 Explique la diferencia entre equilibrio físico y equilibrio químico. Proporcione dos ejemplos de cada uno.

10.3 ¿Qué es la ley de acción de masas?

10.4 Describa brevemente la importancia del equilibrio en el estudio de las reacciones químicas.

Expresiones de las constantes de equilibrio

Preguntas de repaso

10.5 Defina el equilibrio homogéneo y el equilibrio heterogéneo. Proporcione dos ejemplos de cada uno.

10.6 ¿Qué representan los símbolos K_c y K_P?

10.7 Escriba las expresiones para las constantes de equilibrio K_P de las siguientes reacciones de descomposición térmica:

a) $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

b) $2CaSO_4(s) \rightleftharpoons 2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g)$

10.8 Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c y K_P, si es el caso, en cada uno de los siguientes procesos.

a) $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$

b) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$

c) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$

d) $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

e) $HCOOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCOO^-(ac)$

f) $2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(l) + O_2(g)$

10.9 Anote las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c y K_P, si es el caso, para las siguientes reacciones:

a) $2NO_2(g) + 7H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 4H_2O(l)$

b) $2ZnS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$

c) $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

d) $C_6H_5COOH(ac) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(ac) + H^+(ac)$

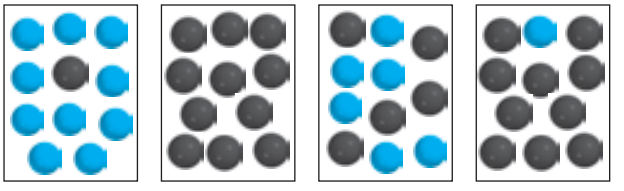
10.10 Escriba la ecuación que relaciona a K_c y K_P y defina todos los términos.

10.11 ¿Cuál es la regla para escribir la constante de equilibrio para la reacción global en la que participan dos o más reacciones?

10.12 Proporcione un ejemplo de una reacción de equilibrios múltiples.

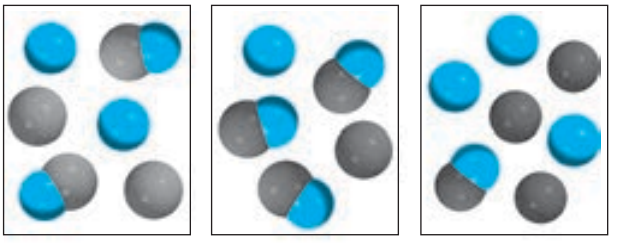
Problemas

10.13 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción $A \rightleftharpoons B$ es $K_c = 10$ a cierta temperatura. 1) Si se empieza sólo con el reactivo A, ¿cuál de los diagramas mostrados aquí representa mejor el sistema en equilibrio? 2) ¿Cuál de los diagramas representa mejor el sistema en equilibrio si $K_c = 0.10$? Explique por qué se puede calcular K_c en cada caso sin saber el volumen del contenedor. Las esferas grises representan las moléculas A y las esferas en el color representan las moléculas B.



a) *b*) *c*) *d*)

10.14 Los siguientes diagramas representan el estado de equilibrio para tres diferentes reacciones del tipo $A + X \rightleftharpoons AX$ (X = B, C o D):



$A + B \rightleftharpoons AB$ $A + C \rightleftharpoons AC$ $A + D \rightleftharpoons AD$

a) ¿Cuál reacción tiene la constante de equilibrio mayor?

b) ¿Cuál reacción tiene la constante de equilibrio menor?

10.15 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción

$$2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$$

es de 4.17×10^{-34} a 25°C. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

a la misma temperatura?

10.16 Considere el siguiente proceso de equilibrio a 700°C:

$$2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$$

Un análisis muestra que hay 2.50 moles de H_2, 1.35×10^{-5} moles de S_2, y 8.70 moles de H_2S contenidos en un matraz de 12.0 L. Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

10.17 ¿Cuál es el valor de K_P a 1 273°C para la reacción

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

si K_c es de 2.24×10^{22} a la misma temperatura?

10.18 La constante de equilibrio K_P para la reacción

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

es de 1.8×10^{-5} a 350°C. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

10.19 Considere la siguiente reacción:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Si las presiones parciales de equilibrio de N_2, O_2 y NO son de 0.15 atm, 0.33 atm y 0.050 atm, respectivamente, a 2 200°C, ¿cuál es el valor de K_P?

10.20 Un matraz de reacción contiene NH_3, N_2 y H_2 en equilibrio a cierta temperatura. Las concentraciones en el equilibrio son $[NH_3] = 0.25\ M$, $[N_2] = 0.11\ M$ y $[H_2] = 1.91\ M$. Calcule la constante de equilibrio, K_c, para la síntesis de amoniaco si la reacción se representa como

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

10.21 La constante de equilibrio K_c para la reacción

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

es de 3.8×10^{-5} a 727°C. Encuentre K_c y K_P para el equilibrio

$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

a la misma temperatura.

10.22 En equilibrio, la presión de la mezcla de reacción

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

es de 0.105 atm a 350°C. Calcule K_P y K_c para esta reacción.

10.23 Considere la siguiente reacción a 1 600°C:

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

Cuando 1.05 moles de Br_2 se colocan en un matraz de 0.980 L, se disocia 1.20% de Br_2. Determine la constante de equilibrio K_c de la reacción.

10.24 Se colocan 3.00×10^{-2} moles de fosgeno gaseoso puro ($COCl_2$) en un recipiente de 1.50 L; éste se calienta a 800 K y se encuentra que la presión de CO en equilibrio es de 0.497 atm. Calcule la constante de equilibrio K_P de la reacción

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

10.25 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido sulfhídrico a 25°C:

$$H_2S(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HS^-(ac) \qquad K_c' = 9.5 \times 10^{-8}$$
$$HS^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + S^{2-}(ac) \qquad K_c'' = 1.0 \times 10^{-19}$$

Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a la misma temperatura:

$$H_2S(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + S^{2-}(ac)$$

10.26 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido oxálico a 25°C:

$$H_2C_2O_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HC_2O^-{}_4(ac) \qquad K_c' = 6.5 \times 10^{-2}$$
$$HC_2O^-{}_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + C_2O^{2-}{}_4\ (ac) \qquad K_c'' = 6.1 \times 10^{-5}$$

Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a la misma temperatura:

$$H_2C_2O_4(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + C_2O^{2-}{}_4\ (ac)$$

10.27 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio a 1 123 K:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_P' = 1.3 \times 10^{14}$$
$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K_P'' = 6.0 \times 10^{-3}$$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_P y calcule la constante de equilibrio a 1 123 K para

$$C(s) + CO_2(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 2COCl_2(g)$$

10.28 A cierta temperatura se tienen las siguientes reacciones con sus constantes respectivas:

$$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K_c' = 4.2 \times 10^{52}$$
$$2S(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_c'' = 9.8 \times 10^{128}$$

Calcule la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción a la misma temperatura:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

Preguntas de repaso

10.29 Defina el cociente de reacción. ¿En qué se distingue de la constante de equilibrio?

10.30 Describa las etapas del cálculo de concentraciones de las especies reactivas en una reacción en equilibrio.

Problemas

10.31 La constante de equilibrio K_P de la reacción

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

es de 5.60×10^4 a 350°C. Las presiones iniciales de SO_2 y O_2 en una mezcla a esta temperatura son de 0.350 atm y 0.762 atm, respectivamente. Cuando la mezcla alcanza el equilibrio, ¿la presión total es menor o mayor que la suma de las presiones iniciales (1.112 atm)?

10.32 Para la síntesis del amoniaco

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

la constante de equilibrio K_c a 375°C es de 1.2. Comenzando con $[H_2]_0 = 0.76\ M$, $[N_2]_0 = 0.60\ M$ y $[NH_3]_0 = 0.48\ M$, ¿para cuáles gases habrá aumentado la concentración y en cuáles habrá disminuido una vez que la mezcla alcance el equilibrio?

10.33 Para la reacción

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

a 700°C, $K_c = 0.534$. Calcule el número de moles de H_2 que están presentes en el equilibrio si se calienta a 700°C

una mezcla de 0.300 moles de CO y 0.300 moles de H_2O, en un recipiente de 10.0 L.

10.34 Una muestra de gas NO_2 puro se descompone a 1 000 K:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

La constante de equilibrio K_P es de 158. Un análisis muestra que la presión parcial de O_2 es de 0.25 atm en el equilibrio. Determine la presión de NO y de NO_2 en la mezcla.

10.35 La constante de equilibrio K_c para la reacción

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

es de 2.18×10^6 a 730°C. Comenzando con 3.20 moles de HBr en un recipiente de reacción de 12.0 L, calcule las concentraciones de H_2, Br_2 y HBr en el equilibrio.

10.36 La disociación del yodo molecular en átomos de yodo se representa como

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

A 1 000 K, la constante de equilibrio K_c para la reacción es de 3.80×10^{-5}. Suponga que se inicia con 0.0456 moles de I_2 en un matraz de 2.30 L a 1 000 K. ¿Cuáles son las concentraciones de los gases en el equilibrio?

10.37 La constante de equilibrio K_c para la descomposición del fosgeno, $COCl_2$, es de 4.63×10^{-3} a 527°C:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Calcule la presión parcial en el equilibrio de todos los componentes, comenzando con fosgeno puro a 0.760 atm.

10.38 Considere el siguiente proceso en equilibrio a 686°C:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas son: $[CO] = 0.050\ M$, $[H_2] = 0.045\ M$, $[CO_2] = 0.086\ M$ y $[H_2O] = 0.040\ M$. *a*) Calcule K_c para la reacción a 686°C. *b*) Si se añadiera CO_2 para aumentar su concentración a 0.50 mol/L, ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez que se hubiera restablecido el equilibrio?

Factores que alteran el equilibrio químico

Preguntas de repaso

10.39 Explique el principio de Le Châtelier. ¿De qué manera nos ayuda este principio a obtener el máximo rendimiento de las reacciones?

10.40 Utilice el principio de Le Châtelier para explicar por qué aumenta la presión de vapor de equilibrio de un líquido al aumentar la temperatura.

10.41 Enumere cuatro factores que pueden cambiar la posición de equilibrio. Sólo uno de estos factores es capaz de modificar el valor de la constante de equilibrio. ¿Cuál es?

10.42 ¿La adición de un catalizador tiene algún efecto sobre la posición de un equilibrio?

Problemas

10.43 Considere el siguiente sistema en equilibrio en el que participan SO_2, Cl_2 y SO_2Cl_2 (dicloruro de sulfurilo):

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$$

Haga una predicción acerca de cómo cambiaría la posición de equilibrio si *a*) se añadiera gas Cl_2 al sistema; *b*) se retirara SO_2Cl_2 del sistema; *c*) se eliminara SO_2 del sistema. Suponga que la temperatura permanece constante.

10.44 Al calentar bicarbonato de sodio sólido en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

¿Qué le pasaría a la posición de equilibrio si *a*) un poco de CO_2 se retirara del sistema; *b*) un poco de Na_2CO_3 sólido se agregase al sistema; *c*) un poco de $NaHCO_3$ sólido se retirase del sistema? La temperatura permanece constante.

10.45 Considere los siguientes sistemas en equilibrio

a) $A \rightleftharpoons 2B$ $\quad \Delta H° = 20.0$ kJ/mol

b) $A + B \rightleftharpoons C$ $\quad \Delta H° = -5.4$ kJ/mol

c) $A \rightleftharpoons B$ $\quad \Delta H° = 0.0$ kJ/mol

Pronostique los cambios que experimentarían las constantes de equilibrio K_c para cada caso si se elevase la temperatura del sistema reaccionante.

10.46 ¿Qué efecto tiene el aumento de presión en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio? La temperatura se mantiene constante y, en cada caso, los reactivos están en un cilindro al que se le ajusta un émbolo móvil.

a) $A(s) \rightleftharpoons 2B(s)$

b) $2A(l) \rightleftharpoons B(l)$

c) $A(s) \rightleftharpoons B(g)$

d) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$

e) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$

10.47 Considere el equilibrio

$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

¿Qué efecto tendría en la posición de equilibrio *a*) un incremento de la presión total del sistema mediante la disminución de su volumen; *b*) la adición de I_2 a la mezcla de reacción, y *c*) una disminución en la temperatura a volumen constante?

10.48 Considere el siguiente proceso de equilibrio:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H° = 92.5 \text{ kJ/mol}$$

Pronostique la dirección en que se desplaza el equilibrio cuando *a*) la temperatura se eleva; *b*) se agrega más cloro gaseoso a la mezcla de reacción; *c*) se retira algo de PCl_3 de la mezcla; *d*) la presión del gas se incrementa; *e*) se agrega un catalizador a la mezcla de reacción.

Problemas adicionales

10.49 Considere el enunciado: "La constante de equilibrio de una mezcla de reacción de NH_4Cl sólido y NH_3 y HCl gaseosos es de 0.316." Mencione tres datos importantes que faltan en este enunciado.

10.50 Una muestra de cloruro de nitrosilo gaseoso (NOCl) puro se calienta a 240°C en un recipiente de 1.00 L. La presión total en el equilibrio es de 1.00 atm, y la presión del NOCl es de 0.64 atm.

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

a) Encuentre las presiones parciales de NO y Cl_2 en el sistema. *b*) Calcule la constante de equilibrio K_P.

10.51 La constante de equilibrio (K_P) para la reacción que forma el contaminante del aire óxido nítrico (NO), en un motor de automóvil es de 2.9×10^{-11} a 530°C:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

a) Determine la presión parcial de NO en estas condiciones si las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son de 3.0 atm y 0.012 atm, respectivamente. *b*) Repita el cálculo para las condiciones atmosféricas, donde las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son de 0.78 atm y 0.21 atm y la temperatura es de 25°C. (La K_P de la reacción es de 4.0×10^{-31} a esta temperatura.) *c*) ¿La formación de NO es endotérmica o exotérmica? *d*) ¿Qué fenómeno natural promueve la formación de NO? ¿Por qué?

10.52 El polvo de hornear (bicarbonato de sodio) experimenta la siguiente descomposición térmica:

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

¿Obtendríamos más CO_2 y H_2O al agregar más bicarbonato de sodio a la mezcla de reacción en *a*) un recipiente cerrado o *b*) uno abierto?

10.53 Considere el siguiente sistema de reacción:

$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

¿Qué combinación de presión y temperatura (alta o baja) daría el máximo rendimiento de cloruro de nitrosilo (NOCl)? [*Ayuda:* ΔH_f°(NOCl) = 51.7 kJ/mol. También necesita consultar el apéndice 3.]

10.54 A una temperatura determinada y una presión total de 1.2 atm, las presiones parciales de una mezcla en equilibrio

$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

son P_A = 0.60 atm y P_B = 0.60 atm. *a*) Calcule K_P para la reacción a esta temperatura. *b*) Si la presión total aumentase a 1.5 atm, ¿cuáles serían las presiones parciales de A y B al equilibrio?

10.55 La descomposición del hidrogenosulfuro de amonio

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

es un proceso endotérmico. Una muestra de 6.1589 g del sólido se coloca en un recipiente al vacío de 4.000 L a exactamente 24°C. Después de que el equilibrio se ha establecido, la presión total en el interior es de 0.709 atm, y queda algo de NH_4HS sólido en el recipiente. *a*) ¿Cuál es la magnitud de K_P para la reacción? *b*) ¿Qué porcentaje del sólido se ha descompuesto? *c*) Si el volumen del recipiente fuera el doble a temperatura constante, ¿qué pasaría con la cantidad de sólido en el recipiente?

10.56 Considere la reacción

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A 430°C, una mezcla en equilibrio contiene 0.020 moles de O_2, 0.040 moles de NO y 0.96 moles de NO_2. Calcule la K_P de la reacción si la presión total es de 0.20 atm.

10.57 Cuando se calienta a altas temperaturas, el vapor de yodo se disocia de la siguiente manera:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

En un experimento, un químico se da cuenta de que cuando 0.054 moles de I_2 se colocan en un matraz con un volumen de 0.48 L a 587 K, el grado de disociación (es decir, la fracción de I_2 disociado) fue de 0.0252. Calcule K_c y K_P para la reacción a esta temperatura.

10.58 Un mol de N_2 y tres moles de H_2 se colocan en un matraz a 375°C. Calcule la presión total del sistema en el equilibrio si la fracción molar de NH_3 es de 0.21. La K_P de la reacción es de 4.31×10^{-4}.

10.59 La constante de equilibrio (K_c) de la reacción

$$2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$$

es de 2.25×10^{-4} a 1 130°C. Si $[H_2S] = 4.84 \times 10^{-3}\ M$ y $[H_2] = 1.50 \times 10^{-3}\ M$, calcule $[S_2]$.

10.60 Cuando la glucosa (azúcar de maíz) y la fructosa (azúcar de la fruta) se disuelven en agua, se establece el siguiente equilibrio

$$\text{fructosa} \rightleftharpoons \text{glucosa}$$

Un químico preparó una disolución de 0.244 *M* de fructosa a 25°C y descubrió que en el equilibrio su concentración había disminuido a 0.113 *M*. *a*) Determine la constante de equilibrio de la reacción. *b*) ¿Qué porcentaje de fructosa se transformó en glucosa en el equilibrio?

10.61 A temperatura ambiente, el yodo sólido está en equilibrio con su vapor a través de los procesos de sublimación y deposición. Describa cómo usaría el yodo radiactivo, ya sea en forma sólida o de vapor, para demostrar que entre estas dos fases existe un equilibrio dinámico.

10.62 A 1 024°C, la presión del oxígeno gaseoso originado por la descomposición del óxido de cobre(II), CuO, es de 0.49 atm:

$$4CuO(s) \rightleftharpoons 2Cu_2O(s) + O_2(g)$$

a) ¿Cuál es la magnitud de K_P de la reacción? *b*) Calcule la fracción de CuO que se descompone cuando se depositan 0.16 moles de este compuesto en un matraz de 2.0 L a 1 024°C. *c*) ¿Cuál sería la fracción si se utilizara una muestra de 1.0 mol de CuO? *d*) ¿Cuál es la cantidad mínima de CuO (en moles) necesaria para que se alcance el equilibrio?

10.63 Una mezcla que contenía 3.9 moles de NO y 0.88 moles de CO_2 se hizo reaccionar en un matraz a determinada temperatura de acuerdo con la ecuación

$$NO(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + CO(g)$$

Se encontró que en el equilibrio estaban presentes 0.11 moles de CO_2. Encuentre la constante de equilibrio K_c de esta reacción.

10.64 La constante de equilibrio K_c para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

es de 54.3 a 430°C. Al comienzo de la reacción están presentes 0.714 moles de H_2, 0.984 moles de I_2 y 0.886 moles de HI en un reactor de 2.40 L. Calcule las concentraciones de los gases en el equilibrio.

10.65 Cuando un compuesto gaseoso A se calienta, se disocia según la reacción

$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

En un experimento, el compuesto A se calentó a cierta temperatura hasta que su presión de equilibrio alcanzó $0.14P$, donde P es la presión total. Calcule la constante de equilibrio K_P de esta reacción.

10.66 Cuando un gas se calentó bajo condiciones atmosféricas, su color se hizo más intenso. Al calentar el gas por arriba de 150°C el color se hizo más tenue, y a 550°C, prácticamente no se detectó color. Sin embargo, a 550°C, el color se restableció parcialmente al aumentar la presión del sistema. ¿Cuál de las especies siguientes se ajusta mejor a la descripción anterior? Justifique su respuesta. *a*) Una mezcla de hidrógeno y bromo, *b*) bromo puro, *c*) una mezcla de dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno. (*Ayuda*: El bromo tiene un color rojizo y el dióxido de nitrógeno es un gas café. Los demás gases son incoloros.)

10.67 Una ampolleta de vidrio sellada contiene una mezcla de gases NO_2 y N_2O_4. Describa qué pasaría con las siguientes propiedades de los gases cuando la ampolleta se calienta desde 20°C hasta 40°C: *a*) color, *b*) presión, *c*) masa molar promedio, *d*) grado de disociación (de N_2O_4 a NO_2), *e*) densidad. Suponga que el volumen permanece inalterado. (*Dato*: El NO_2 es un gas café; el N_2O_4 es incoloro.)

10.68 A 20°C, la presión de vapor del agua es de 0.0231 atm. Determine K_P y K_c para el proceso

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

10.69 Considere la descomposición del cloruro de amonio a determinada temperatura:

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

Calcule la constante de equilibrio K_P si la presión total es de 2.2 atm a esa temperatura.

10.70 A 25°C, las presiones parciales de equilibrio de NO_2 y N_2O_4 son de 0.15 y 0.20 atm, respectivamente. Si el volumen se duplica a temperatura constante, calcule las presiones parciales de los gases cuando se establece un nuevo equilibrio.

Problemas especiales

10.71 Considere la reacción entre NO_2 y N_2O_4 en un contenedor cerrado:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Al comienzo de la reacción hay 1 mol de N_2O_4. En el equilibrio, α moles de N_2O_4 se han disociado en NO_2. *a*) Desarrolle una expresión para K_P en términos de α y P, la presión total. *b*) ¿En qué forma ayuda la expresión formulada en el inciso *a*) para predecir el desplazamiento en el equilibrio por el incremento de P? ¿Esta predicción es congruente con el principio de Le Châtelier?

10.72 Considere la siguiente reacción a cierta temperatura

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

La mezcla de 1 mol de A_2 con 3 moles de B_2 da origen a x mol de AB en equilibrio. La adición de 2 moles más de A_2 produce otro x mol de AB. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción?

Respuestas a los ejercicios de práctica

10.1 $K_c = \dfrac{[NO_2]^4[O_2]}{[N_2O_5]^2}$; $K_P = \dfrac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2}$ **10.2** 2.2×10^2

10.3 347 atm **10.4** 1.2

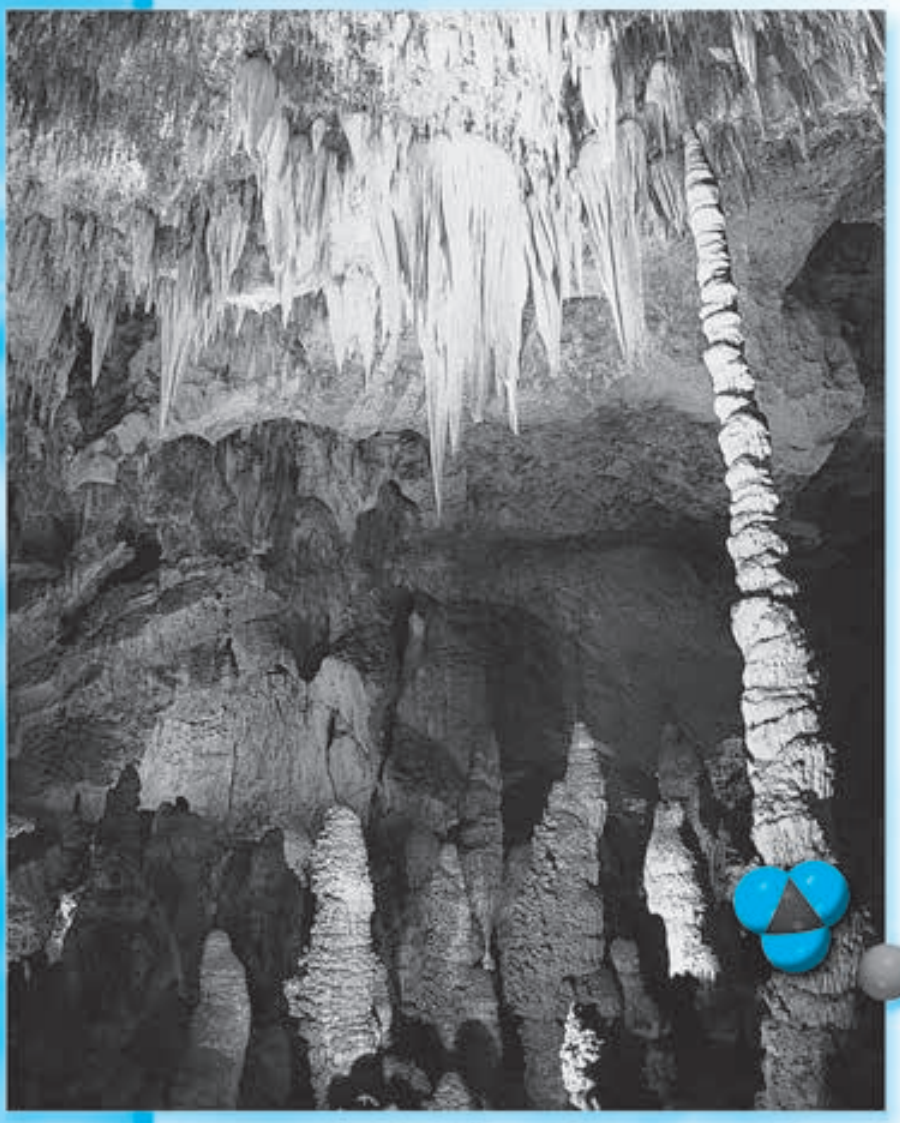
10.5 $K_c = \dfrac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$; $K_P = \dfrac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}$

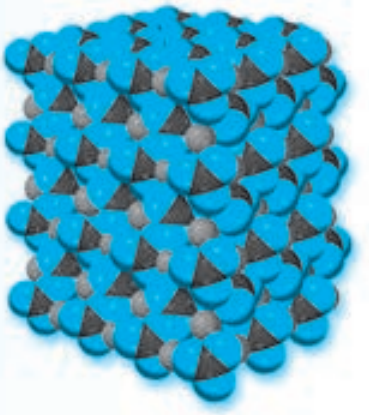
10.6 $K_P = 0.0702$; $K_c = 6.68 \times 10^{-5}$

10.7 *a*) $K_a = \dfrac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$ *b*) $K_b = \dfrac{[O_3]^{\frac{2}{3}}}{[O_2]}$; $K_a = K_b^3$

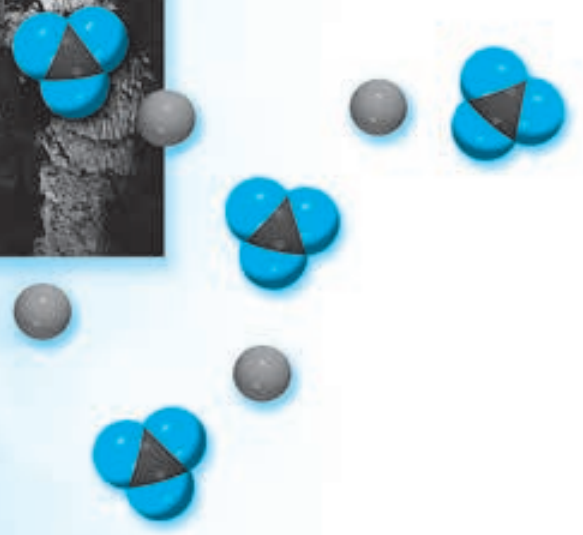
10.8 De derecha a izquierda. **10.9** $[HI] = 0.031\ M$, $[H_2] = 4.3 \times 10^{-3}\ M$, $[I_2] = 4.3 \times 10^{-3}\ M$ **10.10** $[Br_2] = 0.065\ M$, $[Br] = 8.4 \times 10^{-3}\ M$ **10.11** $Q_P = 4.0 \times 10^5$; la reacción neta se desplazará de derecha a izquierda. **10.12** De izquierda a derecha. **10.13** El equilibrio se desplazará *a*) de izquierda a derecha, *b*) de izquierda a derecha y *c*) de derecha a izquierda.

Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad





Estalactitas parecidas a picos de hielo con crecimiento descendente y estalagmitas en forma de columna con crecimiento ascendente. Estas estructuras, que en su mayor parte son carbonato de calcio, pueden tardar miles de años en formarse. Los modelos muestran iones calcio, iones carbonato y carbonato de calcio.



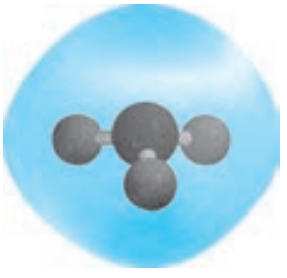
11

11.1 Ácidos y bases de Brønsted

En el capítulo 4 definimos un ácido de Brønsted como una sustancia capaz de donar un protón, y una base de Brønsted como una sustancia que puede aceptar un protón. En general, estas definiciones son adecuadas para analizar las propiedades y las reacciones de los ácidos y las bases.

Conjugar significa "unirse entre sí".

Una extensión de la definición de Brønsted de ácidos y bases es el concepto de ***par conjugado ácido-base***, que se define como *un ácido y su base conjugada o como una base y su ácido conjugado*. La base conjugada de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un protón. A la inversa, un ácido conjugado resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted.

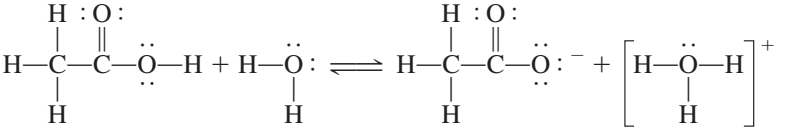


El protón siempre está asociado con moléculas de agua en disolución acuosa. El ion H_3O^+ es la fórmula más simple de un protón hidratado.

Todo ácido de Brønsted tiene una base conjugada y toda base de Brønsted tiene un ácido conjugado. Por ejemplo, el ion cloruro (Cl^-) es la base conjugada que se forma a partir del ácido HCl, y H_2O es la base conjugada a partir del ácido H_3O^+ (ion hidronio).

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

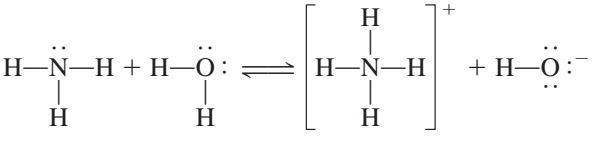
Del mismo modo, la ionización del ácido acético se representa como



$$\underset{\text{ácido}_1}{CH_3COOH(ac)} + \underset{\text{base}_2}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{CH_3COO^-(ac)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+(ac)}$$

Los subíndices 1 y 2 identifican los dos pares conjugados ácido-base. Así, el ion acetato (CH_3COO^-) es la base conjugada de CH_3COOH. Tanto la ionización del HCl (vea la sección 4.3) como la ionización del CH_3COOH son ejemplos de reacciones ácido-base de Brønsted.

La definición de Brønsted también permite clasificar el amoniaco como una base, debido a su capacidad para aceptar un protón:



$$\underset{\text{base}_1}{NH_3(ac)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{NH_4^+(ac)} + \underset{\text{base}_2}{OH^-(ac)}$$

En este caso, NH_4^+ es el ácido conjugado de la base NH_3, y el ion hidróxido OH^- es la base conjugada del ácido H_2O. Observe que el átomo de la base de Brønsted que acepta un ion H^+ debe tener un par de electrones libres.

En el ejemplo 11.1 identificamos los pares conjugados en una reacción ácido-base.

EJEMPLO 11.1

Identifique los pares conjugados ácido-base en la reacción entre el amoniaco y el ácido fluorhídrico en disolución acuosa.

$$NH_3(ac) + HF(ac) \rightleftharpoons NH_4(ac) + F^-(ac)$$

(*continúa*)

Estrategia Recuerde que una base conjugada siempre tiene un átomo H menos y una carga más negativa (o una carga positiva menor) que la fórmula del ácido correspondiente.

Solución El NH_3 tiene un átomo H menos y una carga positiva menor que NH_4^+, el F^- tiene un átomo H menos y una carga más negativa que HF. Por tanto, los pares conjugados ácido-base son: 1) NH_4^+ y NH_3, y 2) HF y F^-.

Problema similar: 11.5.

Ejercicio de práctica Identifique los pares conjugados ácido-base para la reacción

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes no es un par conjugado ácido base?
a) $HNO_2-NO_2^-$. *b*) $H_2CO_3-CO_3^{2-}$. *c*) $CH_3NH_3^+-CH_3NH_2$.

Es admisible representar el protón en disolución acuosa como H^+ o como H_3O^+. La fórmula H^+ es más práctica para cálculos que incluyen concentraciones de iones hidrógeno o constantes de equilibrio, en tanto que H_3O^+ es de mayor utilidad en el estudio de las propiedades ácido-base de Brønsted.

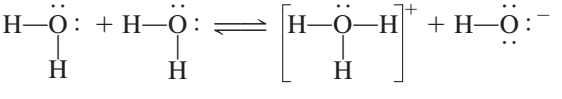
11.2 Propiedades ácido-base del agua

Como es bien sabido, el agua es un disolvente único. Una de sus propiedades especiales es su capacidad para actuar como ácido o como base. El agua se comporta como una base en reacciones con ácidos como HCl y CH_3COOH y funciona como un ácido frente a bases como el NH_3. El agua es un electrólito muy débil y, por tanto, un mal conductor de la electricidad, pero experimenta una ligera ionización:

El agua del grifo y la proveniente de fuentes subterráneas son conductoras de la electricidad debido a que contienen gran cantidad de iones disueltos.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

En ocasiones, a esta reacción se le conoce como *autoionización* del agua. Para describir las propiedades ácido-base del agua, según el esquema de Brønsted, la autoionización del agua se expresa como sigue (véase también la figura 11.1):



o

$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2O} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{base}_1}{OH^-} \qquad (11.1)$$

Los pares conjugados ácido-base son: 1) H_2O (ácido) y OH^- (base), y 2) H_3O^+ (ácido) y H_2O (base).

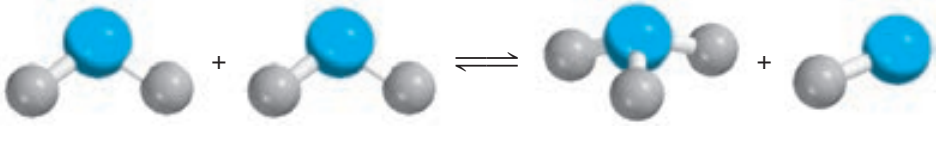


Figura 11.1 Reacción entre dos moléculas de agua para formar iones hidronio e hidroxilo.

El producto iónico del agua

Recuerde que en el agua pura, $[H_2O] = 55.5\ M$.

En el estudio de las reacciones ácido-base, la concentración del ion hidrógeno es muy importante, ya que indica la acidez o basicidad de una disolución. Ya que sólo una fracción muy pequeña de moléculas del agua se ioniza, la concentración del agua, $[H_2O]$, permanece virtualmente sin cambios. Por consiguiente, la constante de equilibrio para la autoionización del agua, de acuerdo con la ecuación (11.1), es

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

Como se utiliza $H^+(ac)$ y $H_3O^+(ac)$ de manera indistinta para representar al protón hidratado, la constante de equilibrio también se puede expresar como

$$K_c = [H^+][OH^-]$$

Para indicar que la constante de equilibrio se refiere a la autoionización del agua, se reemplaza K_c con K_w

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \qquad (11.2)$$

Si fuera posible remover y examinar aleatoriamente 10 partículas (H_2O, H^+ o OH^-) por segundo de un litro de agua, ¡tomaría dos años, de trabajo sin descanso, encontrar un ion H^+!

donde K_w se denomina ***constante del producto iónico***, que es *el producto de las concentraciones molares de los iones H^+ y OH^- a una temperatura en particular.*

En el agua pura a 25°C las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son iguales y se encuentra que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$ y $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$. Entonces, a partir de la ecuación (11.2), a 25°C

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Independientemente de que se trate de agua pura o de una disolución acuosa de especies disueltas, la siguiente relación *siempre* se cumple a 25°C:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (11.3)$$

Siempre que $[H^+] = [OH^-]$ se dice que la disolución acuosa es neutra. En una disolución ácida hay un exceso de iones H^+, de modo que $[H^+] > [OH^-]$. En una disolución básica hay un exceso de iones hidroxilo, por lo que $[H^+] < [OH^-]$. En la práctica podemos cambiar tanto la concentración de los iones H^+ como la de los iones OH^- en disolución, pero no podemos variar ambas de manera independiente. Si ajustamos una disolución de manera que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6}\ M$, la concentración de OH^- *debe* cambiar a

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8}\ M$$

En el ejemplo 11.2 se proporciona una aplicación de la ecuación (11.3).

EJEMPLO 11.2

La concentración de iones OH^- en cierta disolución limpiadora para el hogar a base de amoniaco es de 0.0025 *M*. Calcule la concentración de iones H^+.

Estrategia Se nos proporciona la concentración de los iones OH^- y se nos pide que calculemos $[H^+]$. La relación entre $[H^+]$ y $[OH^-]$ en agua o en una disolución acuosa está dada por el producto iónico del agua, K_w [ecuación (11.3)].

(*continúa*)

Solución Al reordenar la ecuación (11.3) escribimos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12}\,M$$

Verificación Como $[H^+] < [OH^-]$, la disolución es básica, como podríamos esperar con base en el análisis previo de la reacción del amoniaco con agua.

Ejercicio de práctica Calcule la concentración de iones OH^- en una disolución de HCl cuya concentración de iones hidrógeno es 1.3 *M*.

11.3 El pH: una medida de la acidez

Puesto que las concentraciones de los iones H^+ y OH^- en disoluciones acuosas con frecuencia son números muy pequeños y, por tanto, es difícil trabajar con ellos, Soren Sorensen[1] propuso, en 1909, una medida más práctica denominada pH. El ***pH*** de una disolución se define como *el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno (en mol/L):*

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{o} \quad pH = -\log [H^+] \tag{11.4}$$

Hay que recordar que la ecuación (11.4) es sólo una definición establecida para tener números convenientes con los cuales trabajar. El logaritmo negativo proporciona un número positivo para el pH, el cual, de otra manera, sería negativo debido al pequeño valor de $[H^+]$. Así, el término $[H^+]$ en la ecuación (11.4) sólo corresponde a la *parte numérica* de la expresión para la concentración del ion hidrógeno, ya que no se puede tomar el logaritmo de las unidades. Entonces, al igual que la constante de equilibrio, el pH de una disolución es una cantidad adimensional.

El pH de disoluciones ácidas concentradas puede ser negativo. Por ejemplo, el pH de una disolución de HCl 2.0 *M* es de −0.30.

Debido a que el pH sólo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas a 25°C se identifican por sus valores del pH, como sigue:

Disoluciones ácidas: $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7}\,M$, $pH < 7.00$
Disoluciones básicas: $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7}\,M$, $pH > 7.00$
Disoluciones neutras: $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\,M$, $pH = 7.00$

Observe que el pH aumenta a medida que $[H^+]$ disminuye.

Es probable que algunas veces se nos proporcione el valor del pH de una disolución y se nos pida calcular la concentración del ion H^+. En ese caso, necesitamos obtener el antilogaritmo de la ecuación (11.4) como sigue:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{o} \quad [H^+] = 10^{-pH} \tag{11.5}$$

Debe recordarse que la definición que se acaba de mostrar del pH, así como todos los cálculos que incluyen concentraciones de disoluciones (expresadas como molaridad o molalidad) que estudiamos en los capítulos anteriores, están sujetos a cierto error, porque en ellos se supone, de manera implícita, el comportamiento ideal. En realidad, tanto la formación de pares iónicos como diversos tipos de interacciones moleculares, pueden afectar la concentración real de las especies en disolución y, por tanto, también los valores de la constante de equilibrio. Esta situación es análoga a la relación que existe entre el comportamiento de los

[1] Soren Peer Lauritz Sorensen (1868-1939). Bioquímico danés. Sorensen originalmente escribió el símbolo como p_H y designó a la p como "el exponente del ion hidrógeno" (*Wasserstoffionexponent*); es la letra inicial de *Potenz* (alemán), *puissance* (francés) y *power* (inglés). Ahora se acostumbra escribir el símbolo como pH.

Figura 11.2 Un medidor del pH se utiliza comúnmente en el laboratorio para determinar el pH de una disolución. A pesar de que muchos medidores del pH tienen escalas marcadas con valores que van de 1 a 14, los valores del pH, de hecho, pueden ser menores a 1 y mayores que 14.

gases ideales y el de los gases reales. Dependiendo de la temperatura, el volumen, la cantidad y el tipo del gas presente, la medición de la presión del gas puede diferir de la que se calcula con la ecuación de los gases ideales. De manera semejante, la concentración real o "efectiva" de un soluto tal vez no sea la que se espera tomando en cuenta la cantidad de sustancia que originalmente se encuentra disuelta en una disolución. De la misma manera que tenemos la ecuación de Van der Waals, entre otras, para ajustar las diferencias entre el comportamiento de gas ideal y el comportamiento no ideal, se cuenta con alternativas para explicar el comportamiento no ideal de las disoluciones.

Una manera es reemplazar el término concentración por el de *actividad*, que representa la concentración efectiva. Entonces, estrictamente hablando, el pH de la disolución se debe definir como

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \tag{11.6}$$

donde a_{H^+} es la actividad del ion H^+. Como se mencionó en el capítulo 10, para una disolución ideal, la actividad es numéricamente igual a la concentración. En cuanto a disoluciones reales, la actividad por lo general difiere de la concentración, algunas veces de manera apreciable. Una vez que se conoce la concentración del soluto, hay formas confiables basadas en la termodinámica para estimar su actividad, pero los detalles no se incluirán en este texto. Por tanto, recuerde que el pH medido, excepto para disoluciones diluidas, por lo general no es el mismo que el calculado a partir de la ecuación (11.4), debido a que la concentración en molaridad del ion H^+ no es numéricamente igual a su valor de actividad. Aunque continuaremos utilizando la concentración en el análisis, es importante saber que este enfoque nos dará sólo una aproximación de los procesos químicos que en realidad se presentan en la fase de la disolución.

En el laboratorio, el pH de una disolución se mide con un medidor de pH (figura 11.2). En la tabla 11.1 se muestran los valores del pH de algunos fluidos comunes. Como observamos, el pH de los fluidos corporales varía mucho, en virtud de su localización y de su función. El pH bajo (alta acidez) de los jugos gástricos facilita la digestión, en tanto que el pH más alto de la sangre es necesario para el transporte del oxígeno. Estas acciones, que dependen del pH, se ejemplifican en la sección Química en acción de este capítulo.

Con el logaritmo negativo de la concentración de iones hidróxido de una disolución se obtiene una escala de pOH, análoga a la del pH. Así, definimos el pOH como

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \tag{11.7}$$

Si tenemos el valor de pOH de una disolución y se nos pide calcular la concentración del ion OH^-, podemos extraer el antilogaritmo de la ecuación (11.7) como se muestra a continuación

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \tag{11.8}$$

TABLA 11.1

Los pH de algunos fluidos comunes

Muestra	Valor del pH
Jugo gástrico en el estómago	1.0-2.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	3.0
Jugo de uva	3.2
Jugo de naranja	3.5
Orina	4.8-7.5
Agua expuesta al aire*	5.5
Saliva	6.4-6.9
Leche	6.5
Agua pura	7.0
Sangre	7.35-7.45
Lágrimas	7.4
Leche de magnesia	10.6
Amoniaco doméstico	11.5

* El agua expuesta al aire durante largo tiempo absorbe el CO_2 atmosférico para formar ácido carbónico, H_2CO_3.

Ahora, al considerar otra vez la constante del producto iónico del agua a 25°C:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Al tomar el logaritmo negativo en ambos lados, obtenemos

$$(-\log [H^+] + \log [OH^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$
$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14.00$$

A partir de las definiciones del pH y del pOH, obtenemos

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00 \qquad (11.9)$$

La ecuación (11.9) constituye otra forma de expresar la relación entre la concentración de ion H^+ y la concentración de ion OH^-.

En los ejemplos 11.3, 11.4 y 11.5 se muestran cálculos que implican el pH.

EJEMPLO 11.3

La concentración de iones H^+ en una botella de vino de mesa, justo después de que se le removió el corcho, fue de 3.2×10^{-4} *M*. Sólo se consumió la mitad del vino. Se encontró que la otra mitad, después de haber estado expuesta al aire durante un mes, tenía una concentración de ion hidrógeno igual a 1.0×10^{-3} *M*. Calcule el pH del vino en estas dos ocasiones.

Estrategia Se nos da la concentración del ion H^+ y se nos pide calcular el pH de la disolución. ¿Cuál es la definición del pH?

Solución De acuerdo con la ecuación (11.4), $\text{pH} = -\log [H^+]$. Cuando se abrió la botella por primera vez, $[H^+] = 3.2 \times 10^{-4}$ *M*, que sustituimos en la ecuación (11.4)

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$
$$= -\log (3.2 \times 10^{-4}) = 3.49$$

En la segunda ocasión $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ *M*, de manera que

$$\text{pH} = -\log (1.0 \times 10^{-3}] = 3.00$$

En cada caso, el pH tiene sólo dos cifras significativas. Los dos dígitos a la derecha del decimal en 3.49 nos dicen que hay dos cifras significativas en el número original.

Comentario El incremento en la concentración de ion hidrógeno (o disminución en el pH) es, en gran parte, resultado de la conversión de una parte del alcohol (etanol) en ácido acético, una reacción que tiene lugar en presencia del oxígeno molecular.

Ejercicio de práctica El ácido nítrico (HNO_3) se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, medicamentos y explosivos. Calcule el pH de una disolución de HNO_3 que tiene una concentración de ion hidrógeno de 0.76 *M*.

EJEMPLO 11.4

El pH del agua de lluvia recolectada en determinada región del noreste de Estados Unidos en un día en particular fue de 4.82. Calcule la concentración del ion H^+ del agua de lluvia.

Estrategia Aquí se nos dio el pH de una disolución y se nos pidió calcular $[H^+]$. Debido a que el pH está definido como $\text{pH} = -\log [H^+]$, podemos encontrar el valor de $[H^+]$ al tomar el antilogaritmo del pH; es decir, $[H^+] = 10^{-\text{pH}}$, como se mostró en la ecuación (11.5).

(*continúa*)

Solución A partir de la ecuación (11.4)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4.82$$

Por tanto,

$$\log [\text{H}^+] = -4.82$$

Para calcular $[\text{H}^+]$, necesitamos tomar el antilogaritmo de -4.82

$$[\text{H}^+] = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5}\ M$$

Las calculadoras científicas tienen una función antilogarítmica que algunas veces está señalada como INV log o 10^x.

Verificación Como el pH está entre 4 y 5, podemos esperar que $[\text{H}^+]$ esté entre 1×10^{-4} M y 1×10^{-5} M. Por tanto, la respuesta es razonable.

Problema similar: 11.19.

Ejercicio de práctica El pH de cierto jugo de naranja es de 3.33. Calcule la concentración del ion H^+.

EJEMPLO 11.5

En una disolución de NaOH, $[\text{OH}^-]$ es de 2.9×10^{-4} M. Calcule el pH de la disolución.

Estrategia Este problema se puede resolver en dos pasos. Primero, necesitamos calcular el pOH utilizando la ecuación (11.7). Después, utilizamos la ecuación (11.9) para calcular el pH de la disolución.

Solución Utilizamos la ecuación (11.7)

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \\ &= -\log [2.9 \times 10^{-4}] \\ &= 3.54\end{aligned}$$

Ahora utilizamos la ecuación (11.9):

$$\begin{aligned}\text{pH} + \text{pOH} &= 14.00 \\ \text{pH} &= 14.00 - \text{pOH} \\ &= 14.00 - 3.54 = 10.46\end{aligned}$$

Como alternativa, podemos utilizar la constante del producto iónico del agua, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, para calcular $[\text{H}^+]$ y después calculamos el pH a partir de $[\text{H}^+]$. Inténtelo.

Problema similar: 11.18.

Verificación La respuesta muestra que la disolución es básica (pH > 7), de conformidad con una disolución de NaOH.

Ejercicio de práctica La concentración del ion OH^- de una muestra de sangre es de 2.5×10^{-7} M. ¿Cuál es el pH de la sangre?

11.4 Fuerza de los ácidos y las bases

En realidad, no se conocen ácidos que se ionicen completamente en el agua.

Los ***ácidos fuertes*** *son electrólitos fuertes que*, para fines prácticos, *se supone que se ionizan completamente en el agua* (figura 11.3). La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido perclórico (HClO_4) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4):

$$\begin{aligned}\text{HCl}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) &\longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac) \\ \text{HNO}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) &\longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{NO}_3(ac) \\ \text{HClO}_4(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) &\longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{ClO}_4(ac) \\ \text{H}_2\text{SO}_4(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) &\longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{HSO}_4(ac)\end{aligned}$$

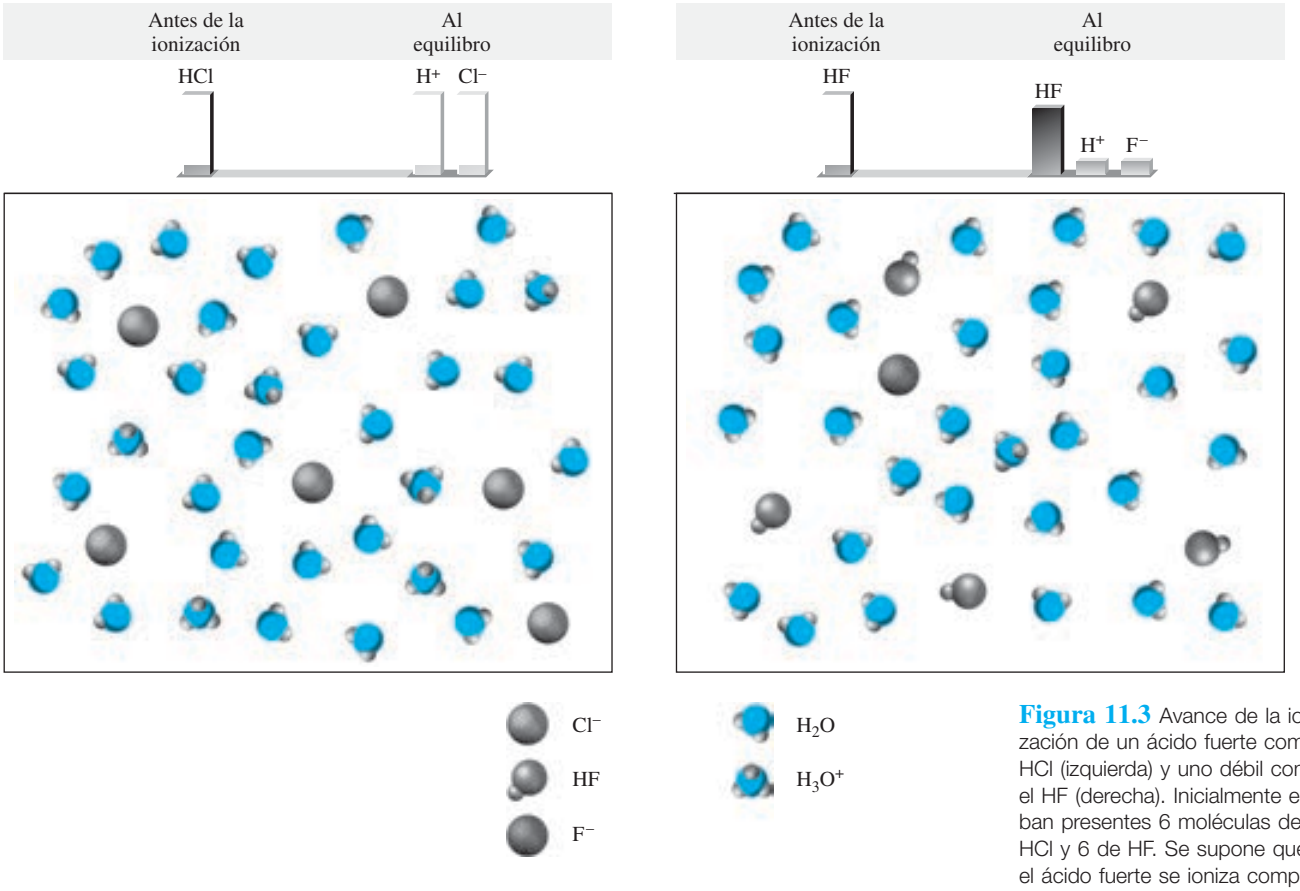


Figura 11.3 Avance de la ionización de un ácido fuerte como el HCl (izquierda) y uno débil como el HF (derecha). Inicialmente estaban presentes 6 moléculas de HCl y 6 de HF. Se supone que el ácido fuerte se ioniza completamente en disolución. El protón existe en disolución como el ion hidronio (H_3O^+).

Observe que el H_2SO_4 es un ácido diprótico; aquí sólo mostramos la primera etapa de ionización. En el equilibrio, las disoluciones de los ácidos fuertes carecen de moléculas de ácido sin ionizar.

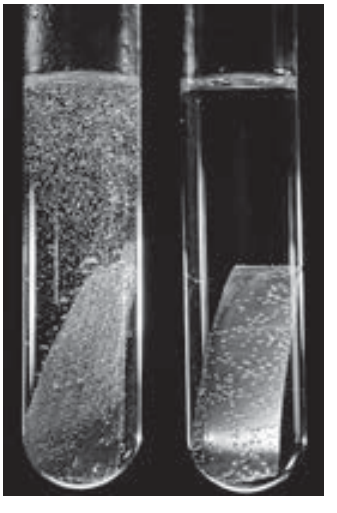
La mayor parte de los ácidos son ***ácidos débiles***, los cuales *se ionizan, sólo en forma limitada, en el agua*. En el equilibrio, las disoluciones acuosas de los ácidos débiles contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones H_3O^+ y la base conjugada. Como ejemplos de ácidos débiles están el ácido fluorhídrico (HF), el ácido acético (CH_3COOH) y el ion amonio (NH_4^+). La ionización limitada de los ácidos débiles se relaciona mediante su constante de equilibrio de ionización, la cual estudiaremos en la siguiente sección.

Igual que los ácidos fuertes, las ***bases fuertes*** *son electrólitos fuertes que se ionizan completamente en agua*. Los hidróxidos de los metales alcalinos y los de algunos metales alcalinotérreos son bases fuertes. [Todos los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles. En el caso de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, el $Be(OH)_2$ y el $Mg(OH)_2$ son insolubles; $Ca(OH)_2$ y $Sr(OH)_2$ son ligeramente solubles, y el $Ba(OH)_2$ es soluble.] Algunos ejemplos de bases fuertes son:

$$NaOH(s) \longrightarrow Na^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$KOH(s) \longrightarrow K^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$Ba(OH)_2(s) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

En sentido estricto, los hidróxidos de estos metales no son bases de Brønsted porque son incapaces de aceptar un protón. Sin embargo, el ion hidróxido (OH^-), que se forma cuando se ionizan, *es* una base de Brønsted porque puede aceptar un protón:

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow 2H_2O(l)$$



El Zn reacciona más vigorosamente con un ácido fuerte como el HCl (izquierda) que con un ácido débil como el CH_3COOH (derecha) de la misma concentración debido a que hay más iones H^+ en la primera disolución.

TABLA 11.2 Fuerzas relativas de pares conjugados ácido-base

	Ácido	Base conjugada
Aumenta la fuerza del ácido ↑ / Aumenta la fuerza de la base ↓		
Ácidos fuertes	$HClO_4$ (ácido perclórico)	ClO_4^- (ion perclorato)
	HI (ácido yodhídrico)	I^- (ion yoduro)
	HBr (ácido bromhídrico)	Br^- (ion bromuro)
	HCl (ácido clorhídrico)	Cl^- (ion cloruro)
	H_2SO_4 (ácido sulfúrico)	HSO_4^- (ion hidrogenosulfato)
	HNO_3 (ácido nítrico)	NO_3^- (ion nitrato)
	H_3O^+ (ion hidronio)	H_2O (agua)
Ácidos débiles	HSO_4^- (ion hidrogenosulfato)	SO_4^{2-} (ion sulfato)
	HF (ácido fluorhídrico)	F^- (ion fluoruro)
	HNO_2 (ácido nitroso)	NO_2^- (ion nitrito)
	HCOOH (ácido fórmico)	$HCOO^-$ (ion formato)
	CH_3COOH (ácido acético)	CH_3COO^- (ion acetato)
	NH_4^+ (ion amonio)	NH_3 (amoniaco)
	HCN (ácido cianhídrico)	CN^- (ion cianuro)
	H_2O (agua)	OH^- (ion hidróxido)
	NH_3 (amoniaco)	NH_2^- (ion amiduro)

Entonces, cuando decimos que el NaOH o cualquier otro hidróxido metálico es una base, en realidad hacemos referencia a la especie OH^- que se deriva del hidróxido.

Las ***bases débiles***, igual que los ácidos débiles, *son electrólitos débiles*. El amoniaco es una base débil. En agua se ioniza en forma muy limitada:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4(ac) + OH^-(ac)$$

Observe que, a diferencia de los ácidos, el NH_3 no dona un protón al agua, sino que se comporta como una base al aceptar un protón de ésta para formar los iones NH_4 y OH^-.

En la tabla 11.2 se muestran algunos pares conjugados ácido-base importantes, en orden de sus fuerzas relativas. Los pares conjugados ácido-base tienen las siguientes propiedades:

1. Si un ácido es fuerte, la fuerza de su base conjugada no puede medirse. Así, el ion Cl^-, que es la base conjugada del HCl, un ácido fuerte, es una base muy débil.
2. El H_3O^+ es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Los ácidos más fuertes que el H_3O^+ reaccionan con el agua para producir H_3O^+ y sus bases conjugadas correspondientes. Así, el HCl, que es un ácido más fuerte que el H_3O^+, reacciona completamente con el agua para formar H_3O^+ y Cl^-:

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

   Los ácidos más débiles que el H_3O^+ reaccionan con el agua en una proporción mucho menor para formar H_3O^+ y sus bases conjugadas correspondientes. Por ejemplo, el siguiente equilibrio, en principio, se encuentra desplazado hacia la izquierda:

$$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

3. El ion OH^- es la base más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Las bases más fuertes que el OH^- reaccionan con agua para producir OH^- y sus ácidos conjugados corres-

pondientes. Por ejemplo, el ion óxido (O^{2-}) es una base más fuerte que el OH^-, por lo que reacciona completamente con el agua como sigue:

$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(ac)$$

Por esta razón el ion óxido no existe en disoluciones acuosas.

En el ejemplo 11.6 se muestra cómo se hacen los cálculos del pH para una disolución que contiene un ácido fuerte y para una disolución de una base fuerte.

EJEMPLO 11.6

Calcule el pH de: *a*) una disolución de HCl de 1.0×10^{-3} *M* y *b*) una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.020 *M*.

Estrategia Recuerde que HCl es un ácido fuerte y $Ba(OH)_2$ es una base fuerte. Por tanto, estas especies se ionizan completamente y nada de HCl o $Ba(OH)_2$ quedará en las disoluciones.

Solución *a*) La ionización del HCl es

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Recuerde que $H^+(ac)$ es lo mismo que $H_3O^+(ac)$.

Las concentraciones de todas las especies (HCl, H^+ y Cl^-) antes y después de la ionización se pueden representar de la siguiente forma:

	$HCl(ac)$	$\longrightarrow$	$H^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (*M*):	1.0×10^{-3}		0.0		0.0
Cambio (*M*):	-1.0×10^{-3}		$+1.0 \times 10^{-3}$		$+1.0 \times 10^{-3}$
Final (*M*):	0.0		1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

Usamos el método ICE para resolver las disoluciones de equilibrio como se muestra en la sección 10.3.

Un cambio positivo (+) representa un incremento y un cambio negativo (−) indica una disminución en la concentración. Por tanto,

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\ M$$
$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-3})$$
$$= 3.00$$

b) $Ba(OH)_2$ es una base fuerte; cada unidad de $Ba(OH)_2$ produce dos iones OH^-:

$$Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Los cambios en las concentraciones de todas las especies se pueden representar así:

	$Ba(OH)_2(ac)$	$\longrightarrow$	$Ba^{2+}(ac)$	+	$2OH^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.020		0.00		0.00
Cambio (*M*):	−0.020		+0.020		+2(0.020)
Final (*M*):	0.00		0.020		0.040

Así,

$$[OH^-] = 0.040\ M$$
$$pOH = -\log 0.040 = 1.40$$

Por tanto, con base en la ecuación (11.8),

$$pH = 14.00 - pOH$$
$$= 14.00 - 1.40$$
$$= 12.60$$

(*continúa*)

Verificación Observe que, como el valor de 1.0×10^{-7} *M* es muy pequeño comparado con 1.0×10^{-3} *M* y 0.040 *M*, se ha ignorado la contribución de la autoionización del agua para $[H^+]$ y $[OH^-]$, tanto en *a*) como en *b*).

Problema similar: 11.18.

Ejercicio de práctica Calcule el pH de una disolución de $Ba(OH)_2$ 1.8×10^{-2} *M*.

Si conocemos las fuerzas relativas de dos ácidos, podemos predecir la posición del equilibrio entre uno de los ácidos y la base conjugada del otro, como se ilustra en el ejemplo 11.7.

EJEMPLO 11.7

Prediga la dirección de la siguiente reacción en disolución acuosa:

$$HNO_2(ac) + CN^-(ac) \rightleftharpoons HCN(ac) + NO^-_2(ac)$$

Estrategia El problema es determinar si, en el equilibrio, la reacción se desplazará hacia la derecha, favoreciendo a HCN y NO_2^- o hacia la izquierda, favoreciendo a HNO_2 y CN^-. ¿Cuál de los dos es un ácido más fuerte y por tanto un donador de protones más fuerte: HNO_2 o HCN? ¿Cuál de los dos es una base más fuerte y por tanto un aceptor de protones más fuerte: CN^- o NO_2^-? Recuerde que cuanto más fuerte sea el ácido, más débil será la base conjugada.

Solución En la tabla 11.2 podemos observar que HNO_2 es un ácido más fuerte que HCN. Así, CN^- es una base más fuerte que NO_2^-. La reacción neta procederá de izquierda a derecha como está escrita, debido a que HNO_2 es un mejor donador de protones que HCN (y CN^- es mejor aceptor de protones que NO_2^-).

Problema similar: 11.28.

Ejercicio de práctica Prediga si la constante de equilibrio para la siguiente reacción es mayor o menor que 1:

$$CH_3COOH(ac) + HCOO^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HCOOH(ac)$$

Revisión de conceptos

a) Mencione en orden de concentración decreciente todas las especies iónicas y moleculares en las siguientes disoluciones ácidas: *i*) HNO_3 y *ii*) HF.
b) Mencione en orden de concentración decreciente todas las especies iónicas y moleculares en las siguientes disoluciones básicas: *i*) NH_3 y *ii*) KOH.

11.5 Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido

Como hemos visto, existen relativamente pocos ácidos fuertes. La mayoría de los ácidos son débiles. Considere un ácido monoprótico débil, HA. Su ionización en agua se representa como

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

o en forma simple

$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$$

La expresión del equilibrio para esta ionización es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{o} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (11.10)$$

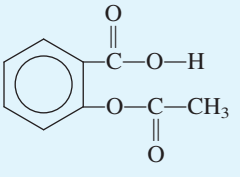
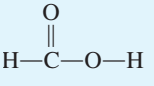
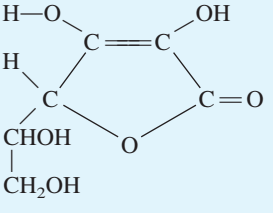
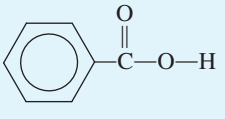
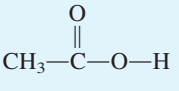
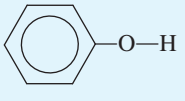
Todas las concentraciones en esta ecuación son concentraciones al equilibrio.

donde K_a, la ***constante de ionización de un ácido***, es *la constante de equilibrio para la ionización de un ácido*. A cierta temperatura, la fuerza del ácido HA se mide cuantitativamente mediante la magnitud de K_a. Cuanto mayor sea el valor de K_a, el ácido será más fuerte, es decir, mayor será la concentración de iones H^+ en el equilibrio, debido a su ionización. Sin embargo, debemos recordar que sólo los ácidos débiles tienen valores de K_a asociados con ellos.

En la tabla 11.3 se presentan los valores de K_a, a 25°C, de algunos ácidos débiles, en orden decreciente de fuerza de acidez. Aunque todos son ácidos débiles, en el grupo hay una gran variación en su fuerza. Por ejemplo, la K_a para HF (7.1×10^{-4}) es casi 1.5 millones de veces mayor que la del HCN (4.9×10^{-10}).

Por lo general podemos calcular la concentración de ion hidrógeno o el pH de una disolución ácida en equilibrio a partir de la concentración inicial del ácido y del valor de su K_a.

TABLA 11.3 Constantes de ionización de algunos ácidos débiles y sus bases conjugadas a 25°C

Nombre del ácido	Fórmula	Estructura	K_a	Base conjugada	K_b†
Ácido fluorhídrico	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}
Ácido nitroso	HNO_2	O═N—O—H	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	$C_9H_8O_4$		3.0×10^{-4}	$C_9H_7O_4^-$	3.3×10^{-11}
Ácido fórmico	HCOOH		1.7×10^{-4}	$HCOO^-$	5.9×10^{-11}
Ácido ascórbico*	$C_6H_8O_6$		8.0×10^{-5}	$C_6H_7O_6^-$	1.3×10^{-10}
Ácido benzoico	C_6H_5COOH		6.5×10^{-5}	$C_6H_5COO^-$	1.5×10^{-10}
Ácido acético	CH_3COOH		1.8×10^{-5}	CH_3COO^-	5.6×10^{-10}
Ácido cianhídrico	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN^-	2.0×10^{-5}
Fenol	C_6H_5OH		1.3×10^{-10}	$C_6H_5O^-$	7.7×10^{-5}

* Para el ácido ascórbico, es el grupo hidroxilo del extremo superior izquierdo el que está asociado con la constante de ionización.
† La constante de ionización básica K_b se analiza en la sección 11.6.

O bien, si conocemos el pH de una disolución de un ácido débil así como su concentración inicial, podemos determinar su K_a. El procedimiento principal para resolver estos problemas, que se relacionan con las concentraciones en el equilibrio, es el mismo que estudiamos en el capítulo 10. Sin embargo, debido a que la ionización ácida representa una clase importante de equilibrio químico en disolución acuosa, plantearemos un procedimiento sistemático para resolver este tipo de problemas, que también ayudará a entender la química implicada.

Suponga que desea calcular el pH de una disolución de HF 0.50 *M* a 25°C. La ionización del HF está dada por

$$HF(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + F^-(ac)$$

A partir de la tabla 11.3 escribimos

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

El primer paso consiste en identificar todas las especies presentes en la disolución que pueden afectar el pH. Debido a que la ionización de los ácidos débiles es pequeña, las principales especies presentes en el equilibrio son HF sin ionizar y algunos iones H^+ y F^-. Otra especie importante es H_2O, pero su pequeño valor de K_w (1.0×10^{-14}) significa que el agua no contribuye de manera importante a la concentración del ion H^+. Por tanto, a menos que expresemos lo contrario, siempre ignoraremos los iones producidos por la autoionización del agua. Observe que aquí no nos interesa conocer la concentración de los iones OH^- también presentes en la disolución. La concentración de OH^- se determina a partir de la ecuación (11.3), después de haber calculado $[H^+]$.

De acuerdo con los pasos mostrados en la sección 10.3, los cambios en las concentraciones de HF, H^+ y F^- se resumen como sigue:

	$HF(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$F^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.50		0.00		0.00
Cambio (*M*):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.50 - x$		x		x

Las concentraciones de HF, H^+ y F^- en el equilibrio, expresadas en función de la incógnita x, se sustituyen en la expresión de la constante de ionización para obtener

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar esta expresión, tenemos

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática que resolvemos utilizando la fórmula para las ecuaciones de segundo grado (véase el apéndice 4). A veces conviene hacer una simplificación para obtener el valor de x. Debido a que el HF es un ácido débil y los ácidos débiles están poco ionizados, suponemos que x debe ser muy pequeño en comparación con 0.50. Por tanto, hacemos la siguiente aproximación

$$0.50 - x \approx 0.50$$

El signo ≈ significa "aproximadamente igual a". Una analogía de la aproximación es un camión cargado con carbón. Si en el trayecto hubiera perdido unos cuantos trozos de carbón, esto no significaría un cambio apreciable en la masa general de la carga.

Ahora la expresión de la constante de ionización queda

$$\frac{x^2}{0.50 - x} \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar, obtenemos

$$x^2 = (0.50)(7.1 \times 10^{-4}) = 3.55 \times 10^{-4}$$
$$x = \sqrt{3.55 \times 10^{-4}} = 0.019\ M$$

Así obtenemos el valor de x sin necesidad de utilizar la ecuación cuadrática. En el equilibrio tenemos:

$$[HF] = (0.50 - 0.019)\ M = 0.48\ M$$
$$[H^+] = 0.019\ M$$
$$[F^-] = 0.019\ M$$

y el pH de la disolución es

$$pH = -\log (0.019) = 1.72$$

¿Qué tan buena es esta aproximación? Debido a que los valores de K_a de los ácidos débiles se conocen con una exactitud de sólo ±5%, es razonable que x sea menor que 5% de 0.50, el número al cual se le resta. En otras palabras, la aproximación es válida si la expresión siguiente es igual o menor que 5%:

$$\frac{0.019\ M}{0.50\ M} \times 100\% = 3.8\%$$

Por tanto, la aproximación que hicimos es aceptable.

Ahora considere una situación diferente. Si la concentración inicial de HF es de 0.050 M y utilizamos el procedimiento anterior, obtenemos un valor para x de $6.0 \times 10^{-3}\ M$. Sin embargo, la siguiente comprobación demuestra que esta respuesta no es una aproximación válida porque es mayor que 5% de 0.050 M:

$$\frac{6.0 \times 10^{-3}\ M}{0.50\ M} \times 100\% = 12\%$$

En este caso, podemos obtener un valor aproximado de x resolviendo la ecuación cuadrática.

La ecuación cuadrática

Empezamos por escribir la expresión de la ionización en términos de la incógnita x:

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$
$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-5} = 0$$

Esta expresión es una ecuación de segundo grado del tipo $ax^2 + bx + c = 0$. Al utilizar la fórmula de las ecuaciones cuadráticas, escribimos

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$
$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7.1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3.6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$
$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm 0.012}{2}$$
$$= 5.6 \times 10^{-3}\ M \quad \text{o} \quad -6.4 \times 10^{-3}\ M$$

La segunda solución ($x = -6.4 \times 10^{-3}\ M$) es físicamente imposible puesto que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Al seleccionar $x = 5.6 \times 10^{-3}\ M$, podemos obtener [HF], [H^+] y [F^-] como sigue:

$$[HF] = (0.050 - 5.6 \times 10^{-3})\ M = 0.044\ M$$
$$[H^+] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$
$$[F^-] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$

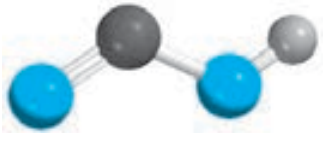
Entonces, el pH de la disolución es

$$pH = -\log (5.6 \times 10^{-3}) = 2.25$$

En resumen, los pasos principales para resolver problemas de ionización de ácidos débiles son:

1. Identificar las especies principales que pueden afectar el pH de la disolución. En la mayoría de los casos podemos ignorar la ionización del agua. Omitimos el ion hidroxilo porque su concentración se determina mediante la del ion H^+.
2. Expresar las concentraciones de equilibrio de dichas especies en función de la concentración inicial del ácido y una sola incógnita, x, que representa el cambio en la concentración.
3. Escribir la ionización del ácido débil y expresar la constante de ionización K_a en función de las concentraciones de equilibrio de H^+, la base conjugada y el ácido sin ionizar. Primero obtenemos el valor de x por el método de aproximación. Si el método de aproximación no es válido, utilizamos la ecuación cuadrática para obtener x.
4. Después de obtener el valor de x, calculamos las concentraciones de equilibrio de todas las especies y el pH de la disolución.

   En el ejemplo 11.8 proporcionamos otra muestra de este procedimiento.



HNO_2

EJEMPLO 11.8

Calcule el pH de una disolución de ácido nitroso (HNO_2) 0.036 M:

$$HNO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + NO_2^-(ac)$$

Estrategia Recuerde que un ácido débil sólo se ioniza parcialmente en el agua. Se nos proporciona la concentración inicial de un ácido débil y se nos pide calcular el pH de la disolución en el equilibrio. Es útil realizar un diagrama para llevar el conteo de las especies pertinentes.

Como en el ejemplo 11.6, despreciamos la ionización del agua, de manera que la fuente principal de iones H^+ es el ácido. La concentración de iones OH^- es muy pequeña, como se esperaría de una disolución ácida, así que está presente como una especie menor.

(*continúa*)

Solución Seguimos el procedimiento que ya se señaló.

Paso 1: Las especies que pueden afectar el pH de la disolución son HNO_2, H^+, y la base conjugada NO^-_2. Despreciamos la contribución del agua a $[H^+]$.

Paso 2: Establecemos x como la concentración en el equilibrio de los iones H^+ y NO^-_2 en mol/L, y resumimos:

	$HNO_2(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$NO^-_2(ac)$
Inicial (M):	0.036		0.00		0.00
Cambio (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$0.036 - x$		x		x

Paso 3: Con base en la tabla 11.3 escribimos

$$K_a = \frac{[H^+][NO^-_2]}{[HNO_2]}$$

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.036 - x}$$

Una vez que aplicamos la aproximación $0.036 - x \approx 0.036$, obtenemos

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.036 - x} \approx \frac{x^2}{0.036}$$

$$x^2 = 1.62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-3}\ M$$

Para comprobar la aproximación

$$\frac{4.0 \times 10^{-4}\ M}{0.036\ M} \times 100\% = 11\%$$

Como esto es mayor que 5%, la aproximación que realizamos no es válida y debemos resolver la ecuación cuadrática como sigue:

$$x^2 + 4.5 \times 10^{-4}x - 1.62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1.62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3.8 \times 10^{-3}\ M \quad \text{o} \quad -4.3 \times 10^{-3}\ M$$

La segunda respuesta es físicamente imposible, debido a que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Por consiguiente, la respuesta está dada por la raíz positiva, $x = 3.8 \times 10^{-3}\ M$.

Paso 4: En el equilibrio

$$[H^+] = 3.8 \times 10^{-3}\ M$$

$$\text{pH} = -\log (3.8 \times 10^{-3})$$

$$= 2.42$$

Verificación Observe que el pH calculado indica que la disolución es ácida, lo que esperaríamos de una disolución de un ácido débil. Compare el pH calculado con el de la disolución de un ácido fuerte 0.036 M como el HCl para que se percate de la diferencia entre un ácido débil y uno fuerte.

Problema similar: 11.33.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el pH de un ácido monoprótico 0.122 M cuya K_a es de 5.7×10^{-4}?

El par de electrones libres ubicado en la parte superior del átomo de N da lugar a la basicidad del amoniaco.

11.6 Bases débiles y la constante de ionización de una base

La ionización de las bases débiles puede analizarse de la misma manera que la ionización de los ácidos débiles. Cuando el amoniaco se disuelve en agua, se lleva a cabo la reacción

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

La constante de equilibrio está dada por

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

En comparación con la concentración total de agua, en esta reacción se consumen muy pocas moléculas de ésta, por lo que $[H_2O]$ puede tratarse como una constante. Entonces, la ***constante de ionización de una base*** **(K_b)**, que es *la constante de equilibrio para la reacción de ionización*, puede escribirse como

$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

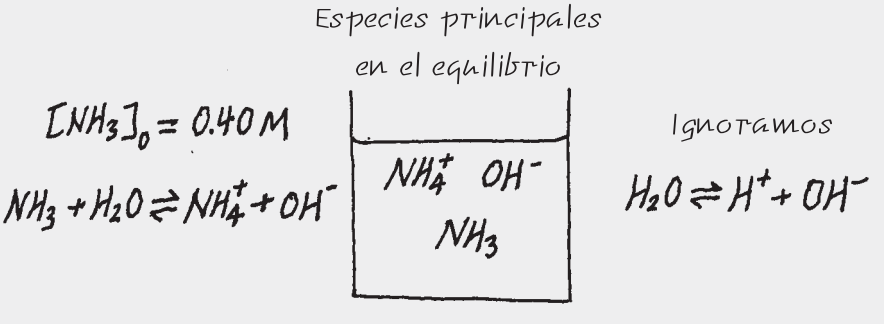
La tabla 11.4 incluye algunas bases débiles comunes y sus constantes de ionización. Observe que la basicidad de todos esos compuestos se atribuye al par electrónico libre del átomo de nitrógeno. La capacidad del par libre para aceptar un ion H^+ convierte a estas sustancias en bases de Brønsted.

Para la solución de problemas que incluyen bases débiles seguimos el mismo procedimiento que utilizamos para los ácidos débiles. La diferencia principal es que ahora calculamos primero $[OH^-]$, en lugar de $[H^+]$. En el ejemplo 11.9 aplicamos este procedimiento.

EJEMPLO 11.9

¿Cuál es el pH de una disolución de amoniaco 0.40 *M*?

Estrategia El procedimiento aquí es similar al que utilizamos para un ácido débil (vea el ejemplo 11.8). A partir de la ionización del amoniaco, podemos observar que las especies principales en una disolución en el equilibrio son NH_3, NH_4^+ y OH^-. La concentración del ion hidrógeno es muy pequeña, como esperaríamos en una disolución básica, así que se presenta como una especie menor. Como antes, ignoramos la ionización del agua. Elaboramos un diagrama para llevar el conteo de las especies pertinentes como sigue:

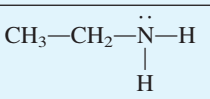
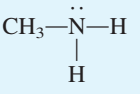
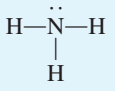
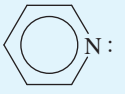
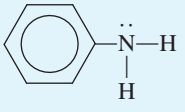
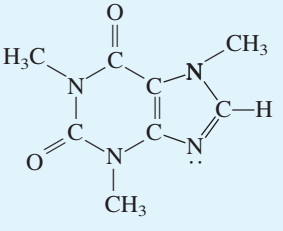
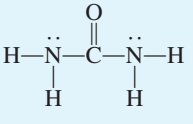


Solución Procedemos de acuerdo con los siguientes pasos.

Paso 1: Las principales especies en una disolución de amoniaco son NH_3, NH_4^+ y OH^-. Ignoramos la muy pequeña contribución del OH^- debida al agua.

(*continúa*)

TABLA 11.4 Constantes de ionización de algunas bases débiles y sus ácidos conjugados a 25°C

Nombre de la base	Fórmula	Estructura	K_b*	Ácido conjugado	K_a
Etilamina	$C_2H_5NH_2$		5.6×10^{-4}	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	1.8×10^{-11}
Metilamina	CH_3NH_2		4.4×10^{-4}	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	2.3×10^{-11}
Amoniaco	NH_3		1.8×10^{-5}	$\overset{+}{N}H_4$	5.6×10^{-10}
Piridina	C_5H_5N		1.7×10^{-9}	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	5.9×10^{-6}
Anilina	$C_6H_5NH_2$		3.8×10^{-10}	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	2.6×10^{-5}
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$		5.3×10^{-14}	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	0.19
Urea	$(NH_2)_2CO$		1.5×10^{-14}	$H_2NCONH_3^+$	0.67

* El átomo de nitrógeno con el par libre explica la basicidad de cada compuesto. En el caso de la urea, K_b se puede asociar con cualquier átomo de nitrógeno.

Paso 2: Asumimos que x sea la concentración en el equilibrio de los iones NH_4^+ y OH^- en mol/L, y resumimos

	$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$	$NH_4^+(ac)$	+	$OH^-(ac)$
Inicial (M):	0.40	0.00		0.00
Cambio (M):	$-x$	$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$0.40 - x$	x		x

Paso 3: En la tabla 11.4 aparece el valor de K_b:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x}$$

(*continúa*)

Al aplicar la aproximación $0.40 - x \approx 0.40$, obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x} \approx \frac{x^2}{0.40}$$
$$x^2 = 7.2 \times 10^{-6}$$
$$x = 2.7 \times 10^{-3}\ M$$

Para probar la aproximación, escribimos

$$\frac{2.7 \times 10^{-3}\ M}{0.40\ M} \times 100\% = 0.68\%$$

La regla del 5% (ver sección anterior) también se aplica a las bases.

Por tanto, la aproximación es válida.

Paso 4: Al equilibrio, $[OH^-] = 2.7 \times 10^{-3}\ M$. Así,

$$\text{pOH} = -\log (2.7 \times 10^{-3})$$
$$= 2.57$$
$$\text{pH} = 14.00 - 2.57$$
$$= 11.43$$

Verificación Observe que el pH calculado es básico, lo que esperaríamos de una disolución de una base débil. Compare el pH calculado con el de una disolución de una base fuerte 0.40 *M*, como KOH, para que se percate de la diferencia entre una base fuerte y una débil.

Problema similar: 11.39.

Ejercicio de práctica Calcule el pH de una disolución de metilamina 0.26 *M* (vea la tabla 11.4).

11.7 Comparación entre los equilibrios homogéneo y heterogéneo en disolución

En las secciones 11.5 y 11.6 pudimos observar que los ácidos débiles y las bases débiles nunca se ionizan por completo en el agua. Por ejemplo, una disolución de un ácido débil en el equilibrio contiene tanto el ácido no ionizado como los iones H^+ y la base conjugada. No obstante, todas estas especies están disueltas, por lo que el sistema es un ejemplo de equilibrio homogéneo (vea el capítulo 10).

Existe otro tipo de reacción en equilibrio, que consideraremos en la segunda mitad de este capítulo, en la que se disuelven y precipitan sustancias ligeramente solubles. Tales procesos son ejemplos de equilibrios heterogéneos, es decir, los componentes de la reacción están presentes en más de una fase.

11.8 Efecto del ion común

Nuestro estudio de los procesos de ionización ácido-base, se restringió a disoluciones que contienen un solo soluto. Aquí analizaremos las propiedades ácido-base de disoluciones de dos solutos que contienen el mismo ion (catión o anión), denominado *ion común*.

El efecto del ion común es simplemente una aplicación del principio de Le Châtelier.

La presencia de un ion común suprime la ionización de un ácido débil o de una base débil. Por ejemplo, cuando el acetato de sodio y el ácido acético se disuelven en la misma disolución, se disocian y se ionizan formando iones CH_3COO^-:

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(ac) + Na^+(ac)$$
$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

El CH_3COONa es un electrólito fuerte, por lo que se disocia por completo en la disolución, en tanto que el CH_3COOH es un ácido débil, y se ioniza sólo en parte. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la adición de iones CH_3COO^- provenientes del CH_3COONa a una disolución de CH_3COOH suprime la ionización del ácido (es decir, desplaza el equilibrio hacia la izquierda), por lo que disminuye la concentración de iones hidrógeno. En consecuencia, una disolución que contenga CH_3COOH y CH_3COONa será *menos* ácida que aquella que sólo contenga CH_3COOH a la misma concentración. El desplazamiento del equilibrio de ionización del ácido acético se debe a los iones acetato de la sal. El CH_3COO^- es el ion común porque lo aportan tanto el CH_3COOH como el CH_3COONa.

El ***efecto del ion común*** es *el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta*. Este efecto tiene una función importante en la determinación del pH de una disolución y en la solubilidad de una sal poco soluble. En este apartado estudiaremos el efecto del ion común y su relación con el pH de una disolución. Conviene tener en cuenta que, a pesar de su nombre particular, el efecto del ion común es sólo un caso especial del principio de Le Châtelier.

Por ejemplo, en el caso del pH de una disolución que contiene un ácido débil, HA, y una sal soluble del ácido débil, como NaA, comenzamos por escribir

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

o simplemente

$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$$

La constante de ionización K_a está dada por

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{11.11}$$

Esta ecuación (11.11) se puede reorganizar como

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

Al tomar el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación tenemos

$$-\log\ [H^+] = -\log\ K_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]}$$

o

$$-\log\ [H^+] = -\log\ K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

De manera que

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \tag{11.12}$$

donde

$$pK_a - \log K_a \tag{11.13}$$

El valor de pK_a se relaciona con el de K_a al igual que el pH está relacionado con $[H^+]$. Recuerde que cuanto más fuerte sea el ácido (es decir, cuanto mayor sea el valor de K_a), menor será el valor de pK_a.

La ecuación (11.2) se conoce como *ecuación de Henderson-Hasselbalch*, cuya forma más general es

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \tag{11.14}$$

Recuerde que pK_a es una constante, pero la proporción de los dos términos de concentración en la ecuación (11.14) depende de una disolución en particular.

En este ejemplo, HA es el ácido y A^- es la base conjugada, de tal modo que si conocemos el valor de K_a del ácido, las concentraciones de éste y de su sal, será posible calcular el pH de la disolución.

Es importante recordar que la ecuación de Henderson-Hasselbalch proviene de la expresión de la constante de equilibrio, y es válida sin que importe el origen de la base conjugada (es decir, puede provenir sólo del ácido o del ácido y de su sal).

En los problemas que involucran un efecto de ion común, por lo general se dan las concentraciones iniciales de un ácido débil HA y de su sal, como NaA. Podemos ignorar la ionización del ácido y la hidrólisis de la sal, siempre y cuando las concentraciones de dichas especies sean razonablemente altas ($\geq 0.1\ M$). Esta aproximación es válida porque HA es un ácido débil, y la magnitud de la hidrólisis del ion A^- casi siempre es muy pequeña. Además, la presencia de A^- (proveniente de NaA) suprime la ionización de HA, y éste, a su vez, suprime la hidrólisis de A^-. Por esta razón, suponemos que las concentraciones *iniciales* son iguales a las concentraciones de equilibrio tanto en la ecuación (11.11) como en la (11.14).

En el ejemplo 11.10 calculamos el pH de una disolución que tiene un ion común.

EJEMPLO 11.10

a) Calcule el pH de una disolución de CH_3COOH 0.20 *M*. *b*) ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene tanto CH_3COOH 0.20 *M* como CH_3COONa 0.30 *M*? La K_a de CH_3COOH es 1.8×10^{-5}.

Estrategia *a*) Calculamos $[H^+]$ y por tanto el pH de la disolución siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 11.8. *b*) El CH_3COOH es un ácido débil ($CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$), y CH_3COONa es una sal soluble que está completamente disociada en disolución ($CH_3COONa \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$). El ion común aquí es el ion acetato, CH_3COO^-. En el equilibrio, las principales especies en disolución son CH_3COOH, CH_3COO^-, Na^+, H^+ y H_2O. El ion Na^+ no tiene propiedades ácidas o básicas y se ignora la ionización del agua. Debido a que K_a es una constante de equilibrio, su valor es el mismo ya sea que sólo se tenga al ácido o una mezcla del ácido y su sal en disolución. Así, podemos calcular $[H^+]$ en el equilibrio y el pH si conocemos $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$ en el equilibrio.

Solución *a*) En este caso, los cambios son

	$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons$	$H^+(ac) +$	$CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.20	0	0
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.20 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.20 - x}$$

Suponiendo que $0.20 - x \approx 0.20$, obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.20 - x} \approx \frac{x^2}{0.20}$$

o $$x = [H^+] = 1.9 \times 10^{-3}\ M$$

Por tanto, $$pH = -\log\ (1.9 \times 10^{-3}) = 2.72$$

b) El acetato de sodio es un electrólito fuerte, de manera que se disocia por completo en disolución:

$$CH_3COONa(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$
$$0.30\ M \qquad 0.30\ M$$

(*continúa*)

Las concentraciones iniciales, cambios y concentraciones finales de las especies implicadas en el equilibrio son

	$CH_3COOH(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	$+$	$CH_3COO^-(ac)$
Inicial (M):	0.20		0		0.30
Cambio (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$0.20 - x$		x		$0.30 + x$

Con base en la ecuación (11.11)

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.30 + x)}{0.20 - x}$$

Suponiendo que $0.30 + x \approx 0.30$ y $0.20 - x \approx 0.20$ obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.30 + x)}{0.20 - x} \approx \frac{(x)(0.30)}{0.20}$$

o $$x = [H^+] = 1.2 \times 10^{-5}\ M$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} pH &= -\log\ (H^+) \\ &= -\log\ (1.2 \times 10^{-5}) = 4.92 \end{aligned}$$

Verificación Al comparar los resultados en *a*) y *b*) podemos observar que cuando está presente el ion común (CH_3COO^-), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza de derecha a izquierda. Esta acción disminuye el grado de ionización del ácido débil. En consecuencia, se producen menos iones H^+ en *b*) y el pH de la disolución es mayor que en *a*). Como siempre, deberá verificar la validez de las suposiciones.

Problema similar: 11.47.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene HCOOH 0.30 M y HCOOK 0.52 M? Compare su resultado con el pH de una disolución de HCOOH 0.30 M.

El efecto del ion común también se manifiesta en disoluciones de una base débil, como NH_3, y una sal de la base, como NH_4Cl. En el equilibrio

$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Podemos deducir la ecuación de Henderson-Hasselbalch para este sistema de la siguiente manera. Reorganice la ecuación anterior para obtener

$$[H^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Aplicando el logaritmo negativo en ambos lados de la ecuación obtenemos

$$-\log[H^+] = -\log\ K_a - \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$-\log[H^+] = -\log\ K_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Cada 100 ml contienen hidrocloruro de dobutamina USP equivalente a 200 mg de dobutamina, 5 g de dextrosa hidratada USP, 5 mEq/L de bisulfuro de sodio añadido como estabilizador, pH ajustado con hidróxido de sodio, ácido clorhídrico pH 3.5 (2.5 a 5.5), o ambos, osmolaridad 266 mOsmol/L (calc), no pirógenico estéril, envase con una sola dosis. No deben agregarse medicamentos aditivos a esta dosis de disolución; aplicación intravenosa supervisada por un médico. Ver instrucciones. Advertencias: no debe usarse en

Los fluidos para inyección intravenosa deben incluir sistemas amortiguadores para mantener el pH sanguíneo adecuado.

o

$$\text{pH} = \text{p}K_\text{a} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Una disolución que contenga tanto NH_3 como su sal NH_4Cl será *menos* básica que una disolución que sólo contenga NH_3 a la misma concentración. El ion común NH_4^+ suprime la ionización de NH_3 en la disolución que contiene la base y la sal.

11.9 Disoluciones amortiguadoras

Una ***disolución amortiguadora,*** regulador o tampón es *una disolución de 1) un ácido débil o una base débil y 2) su sal; es decir, ambos componentes deben estar presentes. La disolución tiene la capacidad de resistir los cambios del pH cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o de base*. Las disoluciones amortiguadoras son muy importantes en los sistemas químicos y biológicos. El pH en el cuerpo humano varía mucho de un fluido a otro; por ejemplo, el pH de la sangre está alrededor de 7.4, en tanto que el del jugo gástrico humano puede ser de 1.5. En gran parte, estos valores del pH, que son muy importantes para el funcionamiento adecuado de las enzimas y del balance de la presión osmótica, se mantienen por acción de los sistemas amortiguadores.

Una disolución amortiguadora debe contener una concentración relativamente grande de ácido para reaccionar con los iones OH^- que se le añadan; y también debe contener una concentración semejante de base para neutralizar los iones H^+ que se le agreguen. Además, los componentes ácidos y básicos del amortiguador no deben consumirse el uno al otro en una reacción de neutralización. Estos requerimientos se satisfacen con un par conjugado ácido-base, por ejemplo, un ácido débil y su base conjugada (suministrada por una sal) o una base débil y su ácido conjugado (suministrado por una sal).

Una disolución amortiguadora simple se puede preparar al mezclar cantidades molares semejantes de ácido acético (CH_3COOH) y de su sal acetato de sodio (CH_3COONa) en medio acuoso. Se supone que las concentraciones en el equilibrio del ácido y de la base conjugada (que proviene del CH_3COONa) son iguales a las concentraciones iniciales (vea la sección anterior). Una disolución que contenga estas dos sustancias tiene la capacidad de neutralizar un ácido o una base que se le agregue. El acetato de sodio, un electrólito fuerte, se disocia por completo en agua.

$$\text{CH}_3\text{COONa}(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{COO}^-(ac) + \text{Na}^+(ac)$$

Si se añade un ácido, la base conjugada CH_3COO^- del sistema amortiguador consumirá los iones H^+ de acuerdo con la ecuación

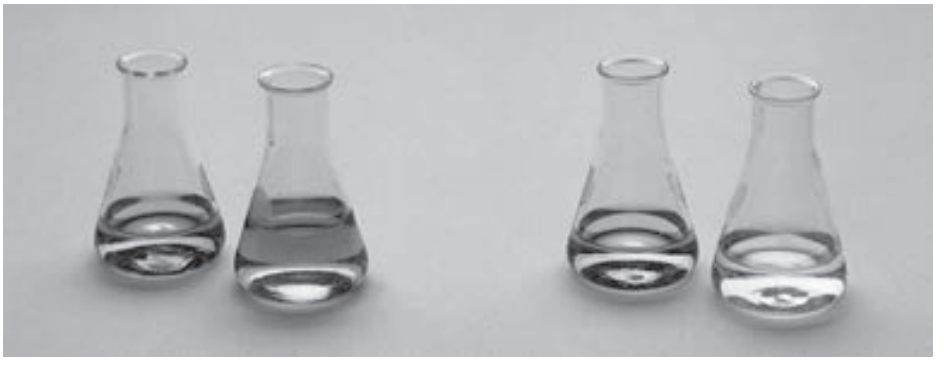
$$\text{CH}_3\text{COO}^-(ac) + \text{H}^+(ac) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(ac)$$

Si se añade una base al sistema amortiguador, el ácido de éste neutraliza los iones OH^-:

$$\text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

Como podemos observar, las dos reacciones que son típicas de este sistema amortiguador son idénticas a las del efecto del ion común descritas en el ejemplo 11.10. La *capacidad amortiguadora*, es decir, la efectividad de la disolución amortiguadora, depende de la cantidad de ácido y de base conjugada que tenga la disolución. Cuanto mayor sea esta cantidad, mayor será la capacidad amortiguadora.

Un sistema amortiguador suele representarse como sal-ácido o base conjugada-ácido. Así, el sistema amortiguador de acetato de sodio-ácido acético puede escribirse como CH_3COONa/CH_3COOH o como CH_3COO^-/CH_3COOH. La figura 11.4 ilustra la acción de este sistema amortiguador.



a) *b)* *c)* *d)*

Figura 11.4 El indicador ácido-base azul de bromofenol (agregado a todas las disoluciones que se muestran) se utiliza para ilustrar la acción amortiguadora. El color del indicador es morado azuloso para un pH por encima de 4.6 y amarillo para un pH menor que 3.0. *a*) Disolución amortiguadora compuesta por 50 mL de CH_3COOH 0.1 *M* y 50 mL de CH_3COONa 0.1 *M*. La disolución tiene un pH de 4.7 y colorea el indicador de morado azuloso. *b*) Después de la adición de 40 mL de una disolución de HCl 0.1 *M* a la disolución en *a*), el color sigue siendo morado azuloso. *c*) Una disolución de 100 mL de CH_3COOH cuyo pH es de 4.7. *d*) Después de la adición de 6 gotas (aproximadamente 0.3 mL) de una disolución de HCl 0.1 *M*, el color se vuelve amarillo. Sin la acción amortiguadora, el pH de la disolución disminuye con rapidez a menos de 3.0 con la adición de HCl 0.1 *M*.

El ejemplo 11.11 muestra la diferencia entre un sistema amortiguador y una mezcla de ácido y sal que no funciona como tal.

EJEMPLO 11.11

¿Cuál de las siguientes disoluciones pueden clasificarse como sistemas amortiguadores? *a*) KH_2PO_4/H_3PO_4, *b*) $NaClO_4/HClO_4$, *c*) C_5H_5N/C_5H_5NHCl (C_5H_5N es piridina; su K_b se proporciona en la tabla 11.4). Explique su respuesta.

Estrategia ¿Qué constituye un sistema amortiguador? ¿Cuál de las disoluciones anteriores contiene un ácido débil y su sal (que contiene la base conjugada débil)? ¿Cuál de las disoluciones anteriores contiene una base débil y su sal (que contiene el ácido conjugado débil)? ¿Por qué la base conjugada de un ácido fuerte no puede neutralizar un ácido agregado?

Solución El criterio para saber si se trata de un sistema amortiguador es que debe tener un ácido débil y su sal (que contiene la base conjugada débil) o una base débil y su sal (que contiene el ácido conjugado débil).

a) H_3PO_4 es un ácido débil, y su base conjugada, $H_2PO_4^-$ es una base débil. Por tanto, se trata de un sistema amortiguador.
b) Como $HClO_4$ es un ácido fuerte, su base conjugada, ClO_4^- es una base extremadamente débil. Esto significa que el ion ClO_4^- no se combinará con el ion H^+ en disolución para formar $HClO_4$. Por consiguiente, el sistema no podrá actuar como sistema amortiguador.
c) Como muestra la tabla 11.4, C_5H_5N es una base débil y su ácido conjugado, $C_5H_5\overset{+}{N}H$ (el catión de la sal C_5H_5NHCl) es un ácido débil. Por consiguiente, se trata de un sistema amortiguador.

Ejercicio de práctica ¿Cuáles de los siguientes pares son sistemas amortiguadores? *a*) KF/HF, *b*) KBr/HBr, *c*) $Na_2CO_3/NaHCO_3$.

Problemas similares: 11.51, 11.52.

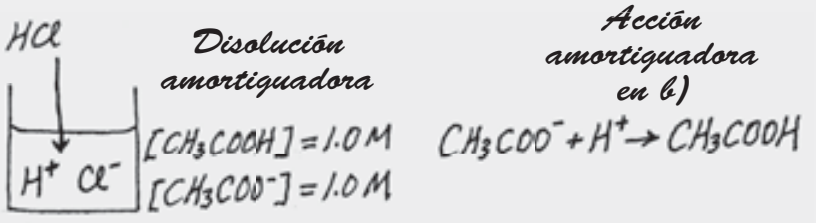
El efecto de una disolución amortiguadora sobre el pH se ilustra en el ejemplo 11.12.

EJEMPLO 11.12

a) Calcule el pH de un sistema amortiguador que contenga CH_3COOH 1.0 *M* y CH_3COONa 1.0 *M*. *b*) ¿Cuál es el pH del sistema amortiguador después de la adición de 0.10 mol de HCl gaseoso a 1 L de disolución? Suponga que el volumen de la disolución no cambia cuando se agrega HCl.

Estrategia *a*) El pH de un sistema amortiguador antes de la adición de HCl se puede calcular con el procedimiento descrito en el ejemplo 11.10, debido a que es similar al problema de ion común. El valor de K_a de CH_3COOH es 1.8×10^{-5} (vea la tabla 11.3). *b*) Es útil elaborar un diagrama de los cambios que ocurren en este caso.

(*continúa*)



Solución *a)* Las concentraciones de las especies en equilibrio se resumen de la siguiente manera:

	$CH_3COOH(ac)$	$\rightleftharpoons$ $H^+(ac)$	+ $CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	1.0	0	1.0
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$1.0 - x$	x	$1.0 + x$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)}$$

Suponiendo que $1.0 + x \approx 1.0$ y $1.0 - x \approx 1.0$ obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)} \approx \frac{x(1.0)}{1.0}$$

Cuando las concentraciones del ácido y la base conjugada son las mismas, el pH del sistema amortiguador es igual al valor de pK_a del ácido.

o $$x = [H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

Así que, $$pH = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

b) Cuando se agrega HCl a la disolución los cambios iniciales son

	$HCl(ac)$	$\longrightarrow$ $H^+(ac)$	+ $Cl^-(ac)$
Inicial (mol):	0.10	0	0
Cambio (mol):	-0.10	$+0.10$	$+0.10$
Final (mol):	0	0.10	0.10

El ion Cl^- es un ion espectador en la disolución debido a que es la base conjugada de un ácido fuerte.

Los iones H^+ proporcionados por el ácido fuerte HCl reaccionan completamente con la base conjugada del sistema amortiguador, la cual es CH_3COO^-. En este punto es más recomendable trabajar con moles que con molaridad. La razón es que en algunos casos el volumen de la disolución puede cambiar cuando se le agrega una sustancia. Un cambio en el volumen transformará la molaridad, pero no el número de moles. La reacción de neutralización se resume a continuación:

	$CH_3COO^-(ac)$	+ $H^+(ac)$	$\longrightarrow$ $CH_3COOH(ac)$
Inicial (mol):	1.0	0.10	1.0
Cambio (mol):	-0.10	-0.10	$+0.10$
Final (mol):	0.90	0	1.1

Finalmente, para calcular el pH del sistema amortiguador después de la neutralización del ácido, se hace la conversión de nuevo a molaridad dividiendo los moles entre 1.0 L de disolución.

(*continúa*)

	$CH_3COOH(ac)$	$\rightleftharpoons$ $H^+(ac)$	$+ CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	1.1	0	0.90
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$1.1 - x$	x	$0.90 + x$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{(1.1 - x)}$$

Suponiendo que $0.90 + x \approx 0.90$ y $1.1 - x \approx 1.1$ obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{(1.1 - x)} \approx \frac{x(0.90)}{1.1}$$

o $$x = [H^+] = 2.2 \times 10^{-5}\ M$$

Por consiguiente, $$pH = -\log (2.2 \times 10^{-5}) = 4.66$$

Verificación El pH disminuye sólo en una pequeña cantidad con la adición de HCl. Esto coincide con la acción de una disolución amortiguadora.

Problema similar: 11.59.

Ejercicio de práctica Calcule el pH de un sistema amortiguador NH_3 0.30 *M*/NH_4Cl 0.36 *M*. ¿Cuál es el pH después de la adición de 20.0 mL de NaOH 0.050 *M* a 80.0 mL de disolución amortiguadora?

En la disolución amortiguadora examinada en el ejemplo 11.12, el pH disminuye (la disolución se hace más ácida) debido a la adición de HCl. Los cambios en la concentración de los iones H^+ también se comparan como sigue:

Antes de la adición de HCl: $[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$

Después de la adición de HCl: $[H^+] = 2.2 \times 10^{-5}\ M$

Así, la concentración del ion H^+ aumenta por un factor de

$$\frac{2.2 \times 10^{-5}\ M}{1.8 \times 10^{-5}\ M} = 1.2$$

Para apreciar la eficacia del sistema amortiguador CH_3COONa/CH_3COOH, a continuación mostramos lo que sucedería si se añadieran 0.10 moles de HCl a 1 L de agua, para comparar el aumento en la concentración del ion H^+.

Antes de la adición de HCl: $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$

Después de la adición de HCl: $[H^+] = 0.10\ M$

Así, el HCl agregado hace que la concentración del ion H^+ aumente por un factor de

$$\frac{0.10\ M}{1.0 \times 10^{-7}\ M} = 1.0 \times 10^6$$

¡Un aumento de un millón de veces! Esta comparación muestra que una disolución amortiguadora adecuada puede mantener prácticamente constante la concentración del ion H^+ o el pH (figura 11.5).

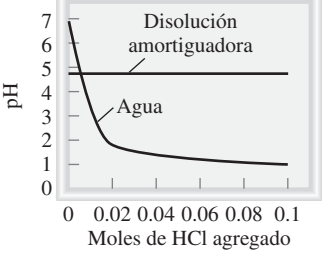
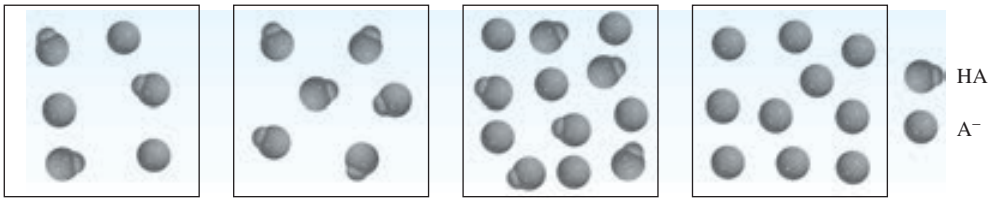


Figura 11.5 Comparación de los cambios en el pH cuando se agregan 0.10 moles de HCl al agua pura y a una disolución amortiguadora de acetato como se describe en el ejemplo 11.12.

Revisión de conceptos

Los siguientes diagramas representan disoluciones que contienen un ácido débil HA y/o su sal de sodio NaA. ¿Cuál de las disoluciones puede actuar como amortiguador? ¿Qué disolución tiene la mayor capacidad amortiguadora? Los iones Na^+ y las moléculas de agua se omitieron con fines de claridad.



a) *b*) *c*) *d*)

Preparación de una disolución amortiguadora con un pH específico

Suponga que deseamos preparar una disolución amortiguadora que tenga cierto pH. ¿Cómo lo haríamos? Según la ecuación (11.14), si las concentraciones molares del ácido y su base conjugada son más o menos iguales, es decir, si [ácido] ≈ [base conjugada], entonces

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

o bien

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a$$

Así pues, para preparar una disolución amortiguadora trabajamos a la inversa. Primero seleccionamos un ácido débil con un $\text{p}K_a$ muy cercano al pH deseado. En seguida, sustituimos los valores de pH y $\text{p}K_a$ en la ecuación (11.14) para obtener la proporción [base conjugada]/[ácido]. Esta proporción se transforma en cantidades molares para preparar la disolución amortiguadora, como se muestra en el ejemplo 11.13.

EJEMPLO 11.13

Describa cómo prepararía un "amortiguador de fosfato" con un pH de aproximadamente 7.40.

Estrategia Para que un sistema amortiguador funcione con eficiencia, las concentraciones del componente ácido deben ser casi iguales a las de la base conjugada componente. De acuerdo con la ecuación (11.14), cuando el pH deseado sea cercano al valor de $\text{p}K_a$ del ácido, es decir, cuando pH ≈ $\text{p}K_a$,

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

o

$$\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 1$$

Solución Debido a que el ácido fosfórico es un ácido triprótico, a continuación escribimos las tres etapas de ionización. Los valores de K_a se presentan a continuación y los valores de $\text{p}K_a$ se encuentran mediante la ecuación (11.13).

$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \quad K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3};\ \text{p}K_{a_1} = 2.12$$

$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \quad K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8};\ \text{p}K_{a_2} = 7.21$$

$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \quad K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13};\ \text{p}K_{a_3} = 12.32$$

(*continúa*)

El más adecuado de los tres sistemas amortiguadores es $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$, porque el valor de pK_a del ácido $H_2PO_4^-$ es el más próximo al pH deseado. A partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch escribimos

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

$$7.40 = 7.21 + \log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.19$$

Tomando el antilogaritmo obtenemos

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{0.19} = 1.5$$

Por tanto, una forma de preparar un amortiguador de fosfato con un pH de 7.40 consiste en disolver el hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4) y el dihidrógeno fosfato de sodio (NaH_2PO_4) en una proporción de moles de 1.5:1.0 en agua. Por ejemplo, podemos disolver 1.5 moles de Na_2HPO_4 y 1.0 moles de NaH_2PO_4 en suficiente agua para obtener un litro de disolución.

Problemas similares: 11.60.

Ejercicio de práctica ¿Cómo prepararía un litro de "amortiguador de bicarbonato" con un pH de 10.10? Se le proporciona ácido carbónico (H_2CO_3), hidrógeno carbonato de sodio ($NaHCO_3$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3).

La Química en acción de la página siguiente muestra la importancia de los sistemas amortiguadores en el cuerpo humano.

11.10 Equilibrios de solubilidad

Las reacciones de precipitación son importantes en la industria, la medicina y la vida diaria. Por ejemplo, la preparación de muchos productos químicos industriales esenciales como el carbonato de sodio (Na_2CO_3) se basa en reacciones de precipitación. Cuando el esmalte de los dientes, que está formado principalmente por hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$], se disuelve en un medio ácido, se producen caries. El sulfato de bario ($BaSO_4$), un compuesto insoluble opaco a los rayos X, se utiliza para el diagnóstico de trastornos del tracto digestivo. Las estalactitas y estalagmitas, que están constituidas de carbonato de calcio ($CaCO_3$), son producto de una reacción de precipitación, al igual que muchos alimentos, como el dulce de chocolate.

Imagenología del intestino grueso humano por medio de $BaSO_4$.

Las reglas generales para predecir la solubilidad de los compuestos iónicos en agua se describieron en la sección 4.2. Aunque estas reglas son útiles, no nos permiten hacer predicciones cuantitativas de la cantidad de un compuesto iónico determinado que se disolverá en agua. Para desarrollar un enfoque cuantitativo partimos de lo que conocemos acerca del equilibrio químico. A menos que se señale otra cosa, se sobreentiende que el disolvente es agua y la temperatura es de 25°C para los procesos de solubilidad que a continuación se describen.

El producto de solubilidad

Considere una disolución saturada de cloruro de plata que está en contacto con cloruro de plata sólido. El equilibrio de solubilidad se representa como

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

QUÍMICA *en acción*

Mantenimiento del pH de la sangre

Todos los animales superiores necesitan un sistema circulatorio que transporte combustible y oxígeno para llevar a cabo los procesos vitales del organismo y eliminar desechos. En el cuerpo humano este importante intercambio tiene lugar en el fluido versátil conocido como sangre, del cual hay aproximadamente cinco litros (10.6 pintas) en un adulto promedio. La sangre que circula en la profundidad de los tejidos transporta oxígeno y nutrientes para mantener las células con vida, y elimina el dióxido de carbono y otros materiales de desecho. La naturaleza ha proporcionado un método muy eficaz para distribuir el oxígeno y eliminar el dióxido de carbono gracias a los sistemas amortiguadores.

La sangre es un sistema sumamente complejo, pero para los fines de este libro es necesario observar sólo dos componentes esenciales: el plasma sanguíneo y los glóbulos rojos, llamados *eritrocitos*. El plasma sanguíneo contiene muchos compuestos, entre los que se encuentran las proteínas, los iones metálicos y los fosfatos inorgánicos. Los eritrocitos contienen moléculas de hemoglobina, así como la enzima *anhidrasa carbónica*, la cual cataliza tanto la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) como su descomposición:

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

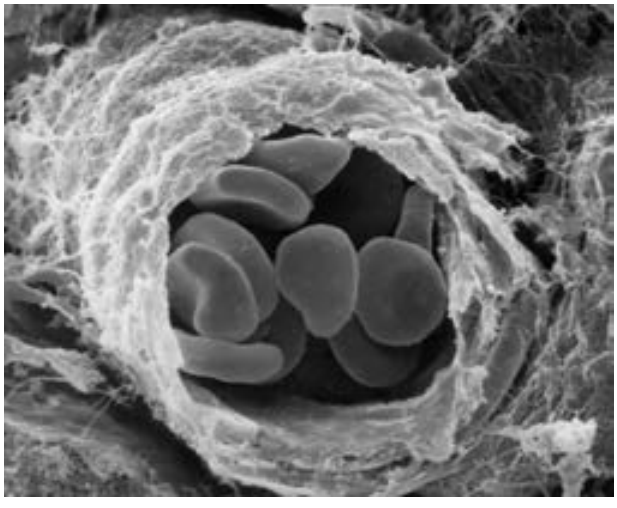
Las sustancias localizadas en el interior de los eritrocitos están protegidas del fluido extracelular (plasma sanguíneo) mediante una membrana celular que permite que sólo ciertas moléculas pasen a través de ella.

El pH del plasma sanguíneo se mantiene alrededor de 7.40 mediante varios sistemas amortiguadores, el más importante de los cuales es el sistema HCO_3^-/H_2CO_3. En el eritrocito, donde el pH es de 7.25, los principales sistemas amortiguadores son HCO_3^-/H_2CO_3 y la hemoglobina. La molécula de hemoglobina es una compleja molécula de proteína (masa molar de 65 000 g), que contiene varios protones ionizables. A grandes rasgos se puede tratar como ácido monoprótico del tipo HHb:

$$HHb(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + Hb^-(ac)$$

donde HHb representa la molécula de hemoglobina y Hb^- la base conjugada de HHb. La oxihemoglobina ($HHbO_2$), formada por la combinación de oxígeno con hemoglobina, es un ácido más fuerte que HHb:

$$HHbO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HbO_2^-(ac)$$



Micrografía electrónica de los glóbulos rojos de la sangre en una pequeña ramificación arterial.

Como lo muestra la figura de la página siguiente, el dióxido de carbono producido por los procesos metabólicos se difunde dentro del eritrocito, donde rápidamente se convierte en H_2CO_3 mediante la acción de la anhidrasa carbónica:

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

La ionización del ácido carbónico

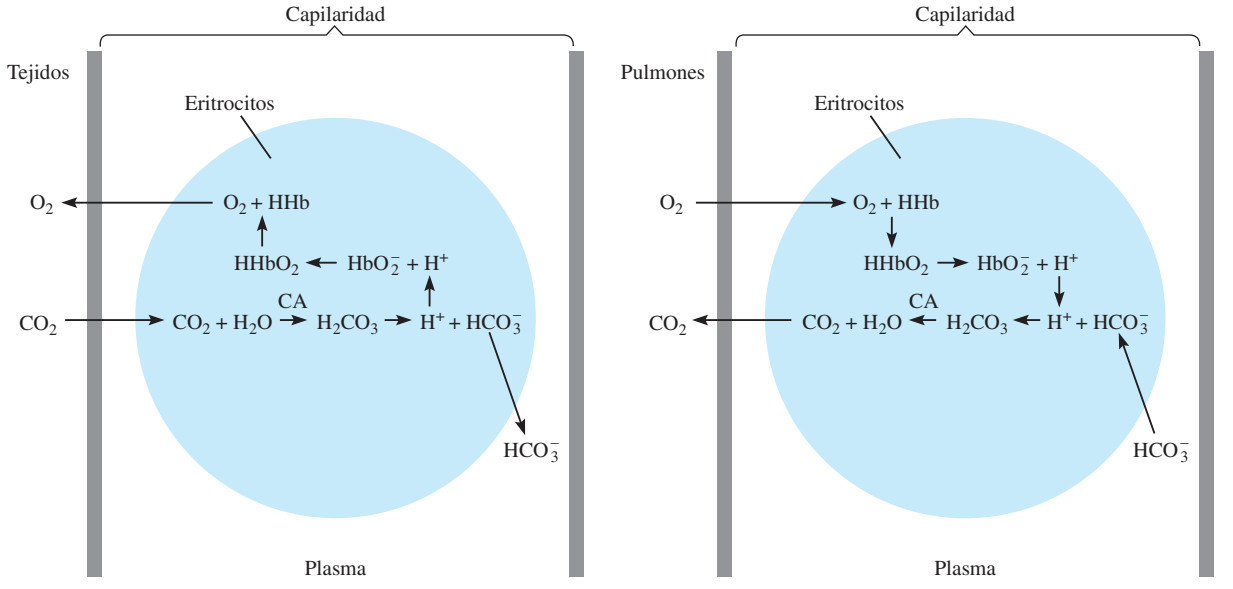
$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO^-{}_3(ac)$$

tiene dos importantes consecuencias. En primer lugar, el ion bicarbonato se difunde hacia afuera del eritrocito; entonces, el plasma sanguíneo lo transporta a los pulmones. Éste es el principal mecanismo para eliminar el dióxido de carbono. En segundo lugar, los iones H^+ desplazan el equilibrio a favor de la molécula de oxihemoglobina no ionizada:

$$H^+(ac) + HbO^-{}_2(ac) \rightleftharpoons HHbO_2(ac)$$

Debido a que $HHbO_2$ libera oxígeno con más rapidez que su base conjugada (HbO_2^-), la formación del ácido promueve la siguiente reacción de izquierda a derecha:

$$HHbO_2(ac) \rightleftharpoons HHb(ac) + O_2(ac)$$



La sangre transporta y libera el dióxido de carbono y el oxígeno. *a*) La presión parcial del CO_2 es más alta en los tejidos metabólicos que en el plasma. Por tanto, se difunde hacia los capilares sanguíneos y después hacia el interior de los eritrocitos. Ahí, se convierte en ácido carbónico mediante la enzima anhidrasa carbónica (CA, por sus siglas en inglés). Entonces, los protones proporcionados por el ácido carbónico se combinan con los aniones HbO_2^- para formar $HHbO_2$, el cual finalmente se disociará en HHb y O_2. Debido a que la presión parcial del O_2 es mayor en los eritrocitos que en los tejidos, las moléculas de oxígeno se difunden hacia el exterior de los eritrocitos y después hacia el interior de los tejidos. Los iones bicarbonato también se difunden fuera de los eritrocitos y son transportados por el plasma hacia los pulmones. *b*) En los pulmones, los procesos se invierten con exactitud. Las moléculas de oxígeno en los pulmones, donde tienen una presión parcial más alta, se difunden hacia el interior de los eritrocitos. Ahí se combinan con HHb para formar $HHbO_2$. Los protones proporcionados por $HHbO_2$ se combinan con los iones bicarbonato difundidos en el interior de los eritrocitos del plasma para formar ácido carbónico. En presencia de la anhidrasa carbónica, el ácido carbónico se convierte en H_2O y CO_2. Entonces, el CO_2 se difunde hacia afuera de los eritrocitos y al interior de los pulmones, donde se exhala.

Las moléculas de O_2 se difunden fuera del eritrocito y las recogen otras células para llevar a cabo el metabolismo.

Cuando la sangre venosa regresa a los pulmones, los procesos antes mencionados se invierten. Los iones bicarbonato ahora se difunden en el interior del eritrocito, donde reaccionan con la hemoglobina para formar ácido carbónico:

$$HHb(ac) + HCO^-_3(ac) \rightleftharpoons Hb^+(ac) + H_2CO_3(ac)$$

La mayor parte del ácido entonces se convierte a CO_2 mediante la anhidrasa carbónica:

$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO_2(ac)$$

El dióxido de carbono se difunde hacia los pulmones y finalmente se exhala. La formación de iones Hb^- (debida a la reacción entre HHb y HCO_3^- que se muestra en la columna izquierda) también favorece la captación del oxígeno en los pulmones

$$Hb^-(ac) + O_2(ac) \rightleftharpoons HbO_2^-(ac)$$

ya que Hb^- tiene una afinidad mayor con el oxígeno que HHb.

Cuando la sangre arterial regresa a los tejidos del cuerpo, el ciclo completo se repite.

Recuerde que la actividad del sólido es única.

Debido a que las sales como el AgCl se comportan como electrólitos fuertes, es válido suponer que todo el AgCl que se disuelve en agua se disocia por completo en iones Ag^+ y Cl^-. Del capítulo 10 sabemos que para reacciones heterogéneas, la concentración del sólido es una constante. Así que podemos escribir la constante de equilibrio para la disolución de AgCl (vea el ejemplo 10.5) como

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

donde $\boldsymbol{K_{ps}}$ se conoce como la constante del producto de solubilidad o simplemente *el producto de solubilidad*. En general, el ***producto de solubilidad*** de un compuesto es *el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio*.

Puesto que cada unidad de AgCl contiene un ion Ag^+ y un ion Cl^-, la expresión de su producto de solubilidad es particularmente fácil de escribir. Los siguientes casos son más complicados:

- MgF_2

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2F^-(ac) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$

- Ag_2CO_3

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

- $Ca_3(PO_4)_2$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

En la tabla 11.5 se muestran los productos de solubilidad de diversas sales de baja solubilidad. Las sales solubles, como NaCl y KNO_3, que tienen valores de K_{ps} muy grandes, no se incluyen en la tabla, por la misma razón que tampoco se incluyen los valores de K_a para ácidos fuertes en la tabla 11.3. El valor de K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto iónico, es decir, cuanto menor sea su valor menos soluble será el compuesto en agua. Sin embargo, al utilizar los valores de K_{ps} para comparar solubilidades, se deben elegir los compuestos que tengan fórmulas semejantes, como AgCl y ZnS, o CaF_2 y $Fe(OH)_2$.

Como nota aclaratoria, recuerde que en este capítulo, supusimos que las sustancias disueltas muestran un comportamiento ideal para los cálculos de concentración de disoluciones, pero esto no siempre es válido. Por ejemplo, una disolución de fluoruro de bario (BaF_2) puede contener además de los iones Ba^{2+} y F^-, un par iónico neutro y un par iónico con carga, como BaF_2 y BaF^+. Además, muchos aniones de los compuestos iónicos descritos en la tabla 11.5 son bases conjugadas de ácidos débiles. Por ejemplo, en el sulfuro de cobre (CuS), el ion S^{2-} se puede hidrolizar de la siguiente manera

$$S^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(ac) + OH^-(ac)$$
$$HS^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(ac) + OH^-(ac)$$

Los iones pequeños de metales altamente cargados, como Al^{3+} y Bi^{3+}, experimentarán hidrólisis. Tanto la formación de pares iónicos como la hidrólisis de la sal disminuyen las concentraciones de los iones que aparecen en la expresión de K_{ps}; no obstante, en esta sección no nos interesa la desviación del comportamiento ideal.

Para la disolución de un sólido iónico en medio acuoso, puede presentarse cualquiera de las siguientes condiciones: 1) la disolución no está saturada, 2) la disolución está saturada o 3) la disolución está sobresaturada. Para las concentraciones de iones que no corresponden a condiciones en el equilibrio utilizamos el cociente de reacción (vea la sección 10.3), que en este caso se denomina *producto iónico (Q)*, para predecir si se formará un precipitado. Advierta que Q tiene la misma forma de K_{ps}, excepto que las concentraciones de los iones *no* son concentraciones en el equilibrio. Por ejemplo, si mezclamos una disolución que contenga iones Ag^+ con otra que tenga iones Cl^-, el producto iónico estará dado por

TABLA 11.5 Productos de solubilidad de algunos compuestos iónicos ligeramente solubles a 25°C

Compuesto	K_{ps}	Compuesto	K_{ps}
Hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$]	1.8×10^{-33}	Cromato de plomo(II) ($PbCrO_4$)	2.0×10^{-14}
Carbonato de bario ($BaCO_3$)	8.1×10^{-9}	Fluoruro de plomo(II) (PbF_2)	4.1×10^{-8}
Fluoruro de bario (BaF_3)	1.7×10^{-6}	Yoduro de plomo(II) (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Sulfato de bario ($BaSO_4$)	1.1×10^{-10}	Sulfuro de plomo(II) (PbS)	3.4×10^{-28}
Sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}	Carbonato de magnesio ($MgCO_3$)	4.0×10^{-5}
Sulfuro de cadmio (CdS)	8.0×10^{-28}	Hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$]	1.2×10^{-11}
Carbonato de calcio ($CaCO_3$)	8.7×10^{-9}	Sulfuro de manganeso(II) (MnS)	3.0×10^{-14}
Fluoruro de calcio (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Cloruro de mercurio(I) (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}
Hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$]	8.0×10^{-6}	Sulfuro de mercurio(II) (HgS)	4.0×10^{-54}
Fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$]	1.2×10^{-26}	Sulfuro de níquel(II) (NiS)	1.4×10^{-24}
Hidróxido de cromo(III) [$Cr(OH)_3$]	3.0×10^{-29}	Bromuro de plata (AgBr)	7.7×10^{-13}
Sulfuro de cobalto(II) (CoS)	4.0×10^{-21}	Carbonato de plata (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}
Bromuro de cobre(I) (CuBr)	4.2×10^{-8}	Cloruro de plata (AgCl)	1.6×10^{-10}
Yoduro de cobre(I) (CuI)	5.1×10^{-12}	Yoduro de plata (AgI)	8.3×10^{-17}
Hidróxido de cobre(II) [$Cu(OH)_2$]	2.2×10^{-20}	Sulfato de plata (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Sulfuro de cobre(II) (CuS)	6.0×10^{-37}	Sulfuro de plata (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Hidróxido de hierro(II) [$Fe(OH)_2$]	1.6×10^{-14}	Carbonato de estroncio ($SrCO_3$)	1.6×10^{-9}
Hidróxido de hierro(III) [$Fe(OH)_3$]	1.1×10^{-36}	Sulfato de estroncio ($SrSO_4$)	3.8×10^{-7}
Sulfuro de hierro(II) (FeS)	6.0×10^{-19}	Sulfuro de estaño(II) (SnS)	1.0×10^{-26}
Carbonato de plomo(II) ($PbCO_3$)	3.3×10^{-14}	Hidróxido de zinc [$Zn(OH)_2$]	1.8×10^{-14}
Cloruro de plomo(II) ($PbCl_2$)	2.4×10^{-4}	Sulfuro de zinc (ZnS)	3.0×10^{-23}

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

El subíndice 0 indica que éstas son concentraciones iniciales y que no necesariamente corresponden a las del equilibrio. Las relaciones que se pueden establecer entre Q y K_{ps} son

$Q < K_{ps}$
$[Ag^+]_0[Cl^-]_0 < 1.6 \times 10^{-10}$
Disolución no saturada (sin precipitación)

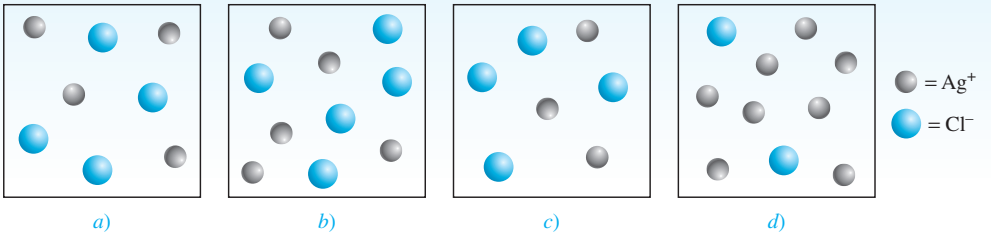
$Q = K_{ps}$
$[Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$
Disolución saturada (sin precipitación)

$Q > K_{ps}$
$[Ag^+]_0[Cl^-]_0 > 1.6 \times 10^{-10}$
Disolución sobresaturada; se precipitará AgCl hasta que el producto de las concentraciones iónicas sea igual a 1.6×10^{-10}

Dependiendo de la forma de preparación de una disolución, $[Ag^+]$ puede ser igual o diferente que $[Cl^-]$.

Revisión de conceptos

Los siguientes diagramas representan disoluciones de AgCl, que también pueden contener iones como Na^+ y NO_3^- (no se muestran) que no afectan la solubilidad de AgCl. Si *a*) representa una disolución saturada de AgCl clasifique las demás disoluciones como no saturada, saturada y sobresaturada.



a) *b*) *c*) *d*)

Solubilidad molar y solubilidad

Hay dos formas de expresar la solubilidad de una sustancia: como ***solubilidad molar***, que es *el número de moles de soluto en un litro de una disolución saturada (mol/L)*, y como ***solubilidad***, que es *el número de gramos de soluto en un litro de una disolución saturada (g/L)*. Observe que ambas expresiones se refieren a la concentración en disoluciones saturadas a una temperatura determinada (que suele ser de 25°C).

Tanto la solubilidad molar como la solubilidad son cantidades apropiadas para el trabajo del laboratorio, y se utilizan para determinar los valores de K_{ps} mediante los pasos señalados en la figura 11.6). En el ejemplo 11.14 se muestra este procedimiento.

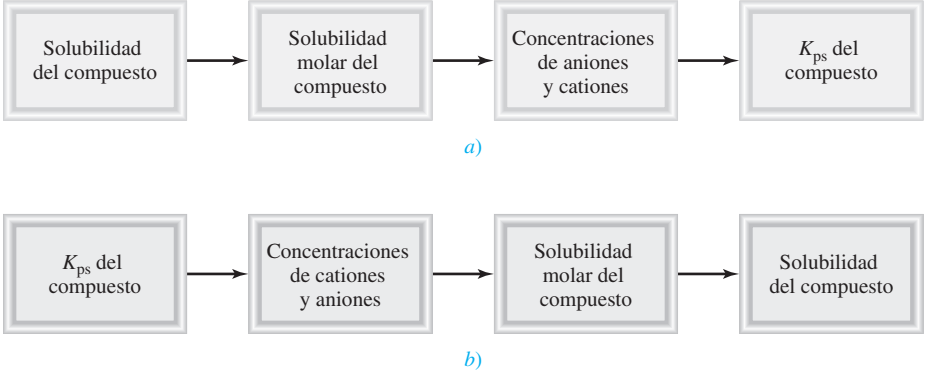


Figura 11.6 Secuencia de pasos: *a*) para calcular K_{ps} a partir de los datos de solubilidad y *b*) para calcular la solubilidad a partir de los datos de K_{ps}.

El sulfato de calcio se utiliza como agente secante y en la fabricación de pintura, cerámica y papel. Una forma hidratada del sulfato de calcio, denominada yeso de París, se utiliza para fabricar los enyesados para fracturas de huesos.

EJEMPLO 11.14

La solubilidad del sulfato de calcio ($CaSO_4$) es de 0.67 g/L. Calcule el valor de K_{ps} para el sulfato de calcio.

Estrategia Conocemos la solubilidad de $CaSO_4$ y se nos pide que calculemos su K_{ps}. La secuencia de pasos de conversión, de acuerdo con la figura 11.6), es

$$\text{solubilidad de } CaSO_4 \text{ en g/L} \longrightarrow \text{solubilidad molar de } CaSO_4 \longrightarrow [Ca^{2+}] \text{ y } [SO_4^{2-}] \longrightarrow K_{ps} \text{ de } CaSO_4$$

Solución Considere la disociación de $CaSO_4$ en agua. s representará la solubilidad molar (en mol/L) de $CaSO_4$.

	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons$	$Ca^{2+}(ac)$ +	$SO_4^{2-}(ac)$
Inicial (M):		0	0
Cambio (M):	$-s$	$+s$	$+s$
Equilibrio (M):		s	s

El producto de solubilidad para $CaSO_4$ es

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2$$

Primero, calculamos el número de moles de $CaSO_4$ disueltos en 1 L de disolución:

$$\frac{0.67 \text{ g } \cancel{CaSO_4}}{1 \text{ L disol}} \times \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{136.2 \text{ g } \cancel{CaSO_4}} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

A partir del equilibrio de solubilidad vemos que para cada mol de $CaSO_4$ que se disuelve, se produce 1 mol de Ca^{2+} y 1 mol de SO_4^{2-}. Así que, en el equilibrio,

$$[Ca^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3}\ M \quad \text{y} \quad [SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3}\ M$$

(*continúa*)

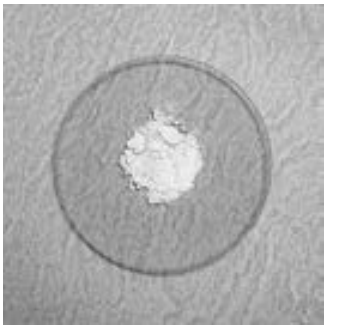
Ahora podemos calcular K_{ps}:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \\ &= (4.9 \times 10^{-3})(4.9 \times 10^{-3}) \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Problema similar: 11.70.

Ejercicio de práctica La solubilidad del cromato de plomo ($PbCrO_4$) es 4.5×10^{-5} g/L. Calcule el producto de solubilidad de este compuesto.

Algunas veces se nos proporciona el valor de K_{ps} para un compuesto y se nos pide calcular su solubilidad molar. Por ejemplo, el valor de K_{ps} del bromuro de plata (AgBr) es 7.7×10^{-13}. Podemos calcular su solubilidad molar con el mismo procedimiento descrito para las constantes de ionización de los ácidos. Primero identificamos las especies presentes en el equilibrio. En este caso tenemos iones Ag^+ y Br^-. Sea s la solubilidad molar (en moles/L) de AgBr. Puesto que una unidad de AgBr produce un ion Ag^+ y un ion Br^-, sus concentraciones en el equilibrio, $[Ag^+]$ y $[Br^-]$, son iguales a s. Resumimos los cambios de concentración como sigue:



El bromuro de plata se utiliza en emulsiones fotográficas.

	$AgBr(s) \rightleftharpoons$	$Ag^+(ac)$	+ $Br^-(ac)$
Inicial (M):		0.00	0.00
Cambio (M):	$-s$	$+s$	$+s$
Equilibrio (M):		s	s

Con base en la tabla 11.5 escribimos

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [Ag^+][Br^-] \\ 7.7 \times 10^{-3} &= (s)(s) \\ s &= \sqrt{7.7 \times 10^{-13}} = 8.8 \times 10^{-7}\ M \end{aligned}$$

Por tanto, en el equilibrio

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= 8.8 \times 10^{-7}\ M \\ [Br^-] &= 8.8 \times 10^{-7}\ M \end{aligned}$$

Así, la solubilidad molar de AgBr también es $8.8 \times 10^{-7}\ M$.

El ejemplo 11.15 utiliza este método.

EJEMPLO 11.15

El hidróxido de cobre(II) se utiliza como pesticida y para el tratamiento de semillas.

Mediante los datos de la tabla 11.5 calcule la solubilidad del hidróxido de cobre(II), $Cu(OH)_2$ en g/L.

Estrategia Se nos proporciona el valor de K_{ps} de $Cu(OH)_2$ y se nos pide calcular su solubilidad en g/L. La secuencia de pasos de conversión, de acuerdo con la figura 11.6*b*), es la siguiente:

$$\begin{array}{ccccccc} K_{ps} \text{ de} & & [Cu^{2+}] \text{ y} & & \text{solubilidad molar} & & \text{solubilidad de} \\ Cu(OH)_2 & \longrightarrow & [OH^-] & \longrightarrow & \text{de } Cu(OH)_2 & \longrightarrow & Cu(OH)_2 \text{ en g/L} \end{array}$$

Solución Considere la disociación de $Cu(OH)_2$ en agua:

	$Cu(OH)_2(ac) \rightleftharpoons$	$Cu^{2+}(ac)$	+ $2OH^-(ac)$
Inicial (M):		0	0
Cambio (M):	$-s$	$+s$	$+2s$
Equilibrio (M):		s	$2s$

(*continúa*)

Observe que la concentración molar de OH^- es el doble que la de Cu^{2+}. El producto de solubilidad de $Cu(OH)_2$ es

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

A partir del valor de K_{ps} en la tabla 11.5, resolvemos el valor de la solubilidad molar de $Cu(OH)_2$ como sigue:

$$2.2 \times 10^{-20} = 4s^3$$

$$s^2 = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{4} = 5.5 \times 10^{-21}$$

Así,

$$s = 1.8 \times 10^{-7}\ M$$

Por último, a partir de la masa molar de $Cu(OH)_2$ y de su solubilidad molar, calculamos la solubilidad en g/L:

$$\text{solubilidad de } Cu(OH)_2 = \frac{1.8 \times 10^{-7}\ \cancel{\text{mol Cu(OH)}_2}}{1\text{ L disol}} \times \frac{97.57\text{ g Cu(OH)}_2}{1\ \cancel{\text{mol Cu(OH)}_2}}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5}\text{ g/L}$$

Problema similar: 11.72.

Ejercicio de práctica Calcule la solubilidad del cloruro de plata (AgCl) en g/L.

Como muestran los ejemplos 11.14 y 11.15, la solubilidad y el producto de solubilidad son cantidades que están relacionadas. Si conocemos una podemos calcular la otra, pero cada una proporciona información diferente. En la tabla 11.6 se muestran las relaciones entre la solubilidad molar y el producto de solubilidad de algunos compuestos iónicos.

Cuando efectuamos cálculos de solubilidad, del producto de solubilidad, o de ambos, deben recordarse los siguientes puntos importantes:

1. La solubilidad es la cantidad de sustancia que se disuelve en una cantidad determinada de agua para producir una disolución saturada. En los cálculos de equilibrio de solubilidad, por lo general ésta se expresa como *gramos* de soluto por litro de disolución. La solubilidad molar es el número de *moles* de soluto por litro de disolución.
2. El producto de solubilidad es una constante de equilibrio.
3. La solubilidad molar, la solubilidad y el producto de solubilidad se refieren todos a una *disolución saturada*.

TABLA 11.6 Relación entre K_{ps} y solubilidad molar (s)

Compuesto	Expresión K_{ps}	Catión	Anión	Relación entre K_{ps} y s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF_2	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	$2s$	$K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{ps} = 27s^4;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{ps} = 108s^5;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

Ecuaciones básicas

$K_w = [H^+][OH^-]$	(11.3)	Constante del producto iónico del agua.
$pH = -\log [H^+]$	(11.4)	Definición del pH de una disolución.
$[H^+] = 10^{-pH}$	(11.5)	Cálculo de la concentración del ion H^+ a partir del pH.
$pOH = -\log [OH^-]$	(11.7)	Definición del pOH de una disolución.
$[OH^-] = 10^{-pOH}$	(11.8)	Cálculo de la concentración de ion OH^- a partir del pOH.
$pH + pOH = 14.00$	(11.9)	Otra forma de la ecuación (11.3).

Resumen de conceptos

1. Los ácidos de Brønsted donan protones, y las bases de Brønsted aceptan protones. Éstas son las definiciones a las que normalmente se refieren los términos "ácido" y "base".
2. La acidez de una disolución acuosa se expresa como su pH, que se define como el logaritmo negativo de la concentración de ion hidrógeno (en mol/L).
3. A 25°C, una disolución ácida tiene un pH < 7, una disolución básica tiene un pH > 7, y una disolución neutra tiene un pH $= 7$.
4. Los siguientes ácidos se clasifican como ácidos fuertes en disolución acuosa: $HClO_4$, HI, HBr, HCl, H_2SO_4 (primera etapa de ionización) y HNO_3. Las bases fuertes en disolución acuosa incluyen los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos (excepto el berilio).
5. La constante de ionización de un ácido K_a aumenta al incrementarse la fuerza del ácido. De forma semejante, la K_b expresa la fuerza de las bases.
6. El efecto del ion común tiende a suprimir la ionización de un ácido débil o una base débil. Esta acción puede explicarse mediante el principio de Le Châtelier.
7. Una disolución amortiguadora es una combinación de un ácido débil y su base conjugada débil (provista por una sal) o una base débil y su ácido conjugado débil (provisto por una sal); la disolución reacciona con pequeñas cantidades de ácido o base que se le agregan, de tal forma que el pH de la disolución permanece casi constante. Los sistemas amortiguadores tienen una función vital en el mantenimiento del pH de los fluidos corporales.
8. El producto de solubilidad K_{ps} expresa el equilibrio entre un sólido y sus iones en disolución. La solubilidad se puede encontrar a partir de K_{ps} y viceversa.

Términos básicos

Ácido débil, p. 369
Ácido fuerte, p. 368
Base débil, p. 370
Base fuerte, p. 369
Constante de ionización de un ácido (K_a), p. 373
Constante de ionización de una base (K_b), p. 378
Constante del producto iónico, p. 364
Disolución amortiguadora, p. 384
Efecto del ion común, p. 381
Par conjugado ácido-base, p. 362
pH, p. 365
Producto de solubilidad (K_{ps}) p. 392
Solubilidad, p. 394
Solubilidad molar, p. 394

Desarrollo de competencias

Ácidos y bases de Brønsted

Preguntas de repaso

11.1 Defina los ácidos y bases de Brønsted. Dé un ejemplo de un par conjugado en una reacción ácido-base.

11.2 Para que una especie actúe como base de Brønsted, un átomo en la especie debe tener un par de electrones libres. Explique la razón de este requisito.

Problemas

11.3 Clasifique cada una de las siguientes especies como ácido o base de Brønsted, o como ambos: *a*) H_2O, *b*) OH^-, *c*) H_3O^+, *d*) NH_3, *e*) NH_4^+, *f*) NH_2^-, *g*) NO_3^-, *h*) CO_3^{2-}, *i*) HBr, *j*) HCN.

11.4 Escriba las fórmulas de las bases conjugadas de los siguientes ácidos: *a*) HNO_2, *b*) H_2SO_4, *c*) H_2S, *d*) HCN, *e*) HCOOH (ácido fórmico).

11.5 Identifique los pares conjugados ácido-base en cada una de las siguientes reacciones:

a) $CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^-$

b) $HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$

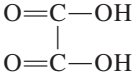
c) $H_2PO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + NH_4^+$

d) $HClO + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + ClO^-$

e) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

11.6 Escriba la fórmula del ácido conjugado de cada una de las siguientes bases: *a*) HS^-, *b*) HCO_3^-, *c*) CO_3^{2-}, *d*) $H_2PO_4^-$, *e*) HPO_4^{2-}, *f*) PO_4^{3-}, *g*) HSO_4^-, *h*) SO_4^{2-}, *i*) SO_3^{2-}.

11.7 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) tiene la siguiente estructura:



Una disolución de ácido oxálico contiene las siguientes especies en concentraciones variables: $H_2C_2O_4$, HC_2O^-, C_2O^{2-} y H^+. *a*) Dibuje las estructuras de Lewis de HC_2O^- y C_2O^{2-}. *b*) ¿Cuáles de las cuatro especies anteriores pueden actuar sólo como ácidos, cuáles sólo como bases, y cuáles como ácidos y como bases?

11.8 Escriba la fórmula de la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos: *a*) $CH_2ClCOOH$, *b*) HIO_4, *c*) H_3PO_4, *d*) $H_2PO_4^-$, *e*) HPO_4^{2-}, *f*) H_2SO_4, *g*) HSO_4^-, *h*) HIO_3, *i*) HSO_3^-, *j*) NH_4^+, *k*) H_2S, *l*) HS^-, *m*) HClO.

Propiedades ácido-base del agua

Preguntas de repaso

11.9 ¿Qué es la constante del producto iónico del agua?

11.10 Escriba una ecuación que relacione $[H^+]$ y $[OH^-]$ en disolución a 25°C.

11.11 La constante del producto iónico del agua es 1.0×10^{-14} a 25°C y 3.8×10^{-14} a 40°C. El proceso directo,

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

¿es endotérmico o exotérmico?

El pH: una medida de la acidez

Preguntas de repaso

11.12 Defina el pH. ¿Por qué los químicos prefieren hablar de la acidez de una disolución en términos del pH, en vez de hacerlo en términos de la concentración del ion hidrógeno, $[H^+]$?

11.13 El pH de una disolución es de 6.7. Sólo a partir de esta aseveración, ¿puede concluir que la disolución es ácida? Si no, ¿qué información adicional necesita? ¿Es posible que el pH de una disolución tenga un valor de cero o ser negativo? De ser así, dé ejemplos para mostrar estos valores.

11.14 Defina el pOH. Escriba la ecuación que relaciona el pH con el pOH.

Problemas

11.15 Calcule la concentración de iones OH^- en una disolución de HCl 1.4×10^{-3} *M*.

11.16 Calcule la concentración de iones H^+ en una disolución de NaOH 0.62 *M*.

11.17 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) HCl 0.0010 *M*, *b*) KOH 0.76 *M*.

11.18 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) $Ba(OH)_2$ 2.8×10^{-4} *M*, *b*) HNO_3 5.2×10^{-4} *M*.

11.19 Calcule la concentración de ion hidrógeno, en mol/L, para las disoluciones con los siguientes valores de pH: *a*) 2.42. *b*) 11.21, *c*) 6.96, *d*) 15.00.

11.20 Calcule la concentración de ion hidrógeno, en mol/L, para cada una de las siguientes disoluciones: *a*) una disolución cuyo pH es de 5.20, *b*) una disolución cuyo pH es de 16.00, *c*) una disolución cuya concentración de hidróxido es de 3.7×10^{-9} *M*.

Fuerza de los ácidos y las bases

Preguntas de repaso

11.21 Explique cuál es el significado de la fuerza de un ácido.

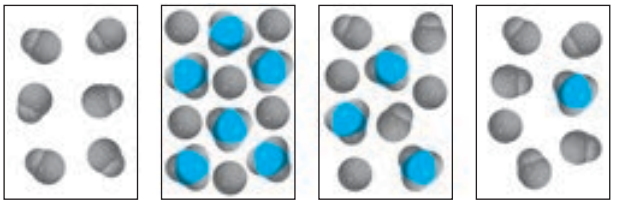
11.22 Sin remitirse al texto, escriba la fórmula de cuatro ácidos fuertes y cuatro ácidos débiles.

11.23 ¿Cuál es el ácido más fuerte y la base más fuerte que pueden existir en agua?

11.24 El H_2SO_4 es un ácido fuerte, pero el HSO^- es un ácido débil. Explique la diferencia entre la fuerza de estas dos especies relacionadas.

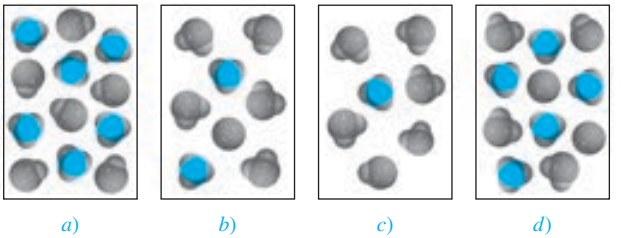
Problemas

11.25 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor un ácido fuerte, como el HCl, disuelto en agua? ¿Cuál representa un ácido débil? ¿Cuál representa un ácido muy débil? (El protón hidratado se muestra como ion hidronio. Las moléculas de agua se omiten por simplicidad.)



a) *b*) *c*) *d*)

11.26 1) ¿Cuál de los siguientes diagramas representa una disolución de un ácido diprótico débil? 2) ¿Cuáles diagramas representan situaciones químicamente imposibles? (El protón hidratado se muestra como ion hidronio. Las moléculas de agua se omiten por simplicidad.)



a) *b*) *c*) *d*)

11.27 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido fuerte o débil: *a*) HNO_3, *b*) HF, *c*) H_2SO_4, *d*) HSO_4^-, *e*) H_2CO_3, *f*) HCO_3^-, *g*) HCl, *h*) HCN, *i*) HNO_2.

11.28 Clasifique cada una de las siguientes especies como una base débil o fuerte: *a*) LiOH, *b*) CN^-, *c*) H_2O, *d*) ClO_4^-, *e*) NH_2^-,

Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido

Preguntas de repaso

11.29 ¿Qué indica la constante de ionización respecto de la fuerza de un ácido?

11.30 Señale los factores de los que depende la K_a de un ácido débil.

11.31 ¿Por qué por lo general no se registran los valores de K_a para los ácidos fuertes, como HCl y HNO_3? ¿Por qué es necesario especificar la temperatura cuando se dan los valores de K_a?

11.32 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto? *a*) HCOOH 0.40 *M*, *b*) $HClO_4$ 0.40 *M*, *c*) CH_3COOH 0.40 *M*.

Problemas

11.33 La K_a del ácido benzoico es de 6.5×10^{-5}. Calcule el pH de una disolución de ácido benzoico 0.10 *M*.

11.34 Se disuelve una muestra de 0.0560 g de ácido acético en la cantidad suficiente de agua para preparar 50.0 mL de disolución. Calcule las concentraciones de H^+, CH_3COO^- y CH_3COOH en el equilibrio. (K_a para el ácido acético = 1.8×10^{-5}.)

11.35 El pH de una disolución ácida es de 6.20. Calcule la K_a del ácido. La concentración inicial del ácido es de 0.010 *M*.

11.36 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) cuyo pH, en el equilibrio, es de 3.26?

Bases débiles y la constante de ionización de una base

Preguntas de repaso

11.37 Utilice el NH_3 para ejemplificar lo que se entiende por fuerza de una base.

11.38 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tendrá un pH más alto? *a*) NH_3 0.20 *M*, *b*) NaOH 0.20 *M*.

Problemas

11.39 Calcule el pH para cada una de las siguientes disoluciones: *a*) NH_3 0.10 *M*, *b*) C_5H_5N (piridina) 0.050 *M*.

11.40 El pH de una disolución de una base débil 0.30 *M* es de 10.66. ¿Cuál es la K_b de la base?

11.41 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de amoniaco cuyo pH es de 11.22?

11.42 En una disolución de NH_3 0.080 *M*, ¿qué porcentaje de NH_3 está presente como NH^+?

El efecto del ion común

Preguntas de repaso

11.43 Utilice el principio de Le Châtelier para explicar cómo se modifica el pH de una disolución por el efecto del ion común.

11.44 Describa el efecto que se tiene en el pH (aumento, disminución o sin cambio) al agregar: *a*) acetato de potasio a una disolución de ácido acético; *b*) nitrato de amonio a una disolución de amoniaco; *c*) formiato de sodio (HCOONa) a una disolución de ácido fórmico (HCOOH); *d*) cloruro de potasio a una disolución de ácido clorhídrico; *e*) yoduro de bario a una disolución de ácido yodhídrico.

11.45 Defina pK_a de un ácido débil. ¿Cuál es la relación entre el valor de pK_a y la fuerza del ácido? Haga lo mismo para una base débil.

11.46 Los valores de pK_a de dos ácidos monopróticos HA y HB son 5.9 y 8.1, respectivamente. ¿Cuál de los dos es el ácido más fuerte?

Problemas

11.47 Determine el pH de: *a*) una disolución de CH_3COOH 0.40 *M*, *b*) una disolución de CH_3COOH 0.40 *M* y CH_3COONa 0.20 *M*.

11.48 Determine el pH de: *a*) una disolución de NH_3 0.20 *M*, *b*) una disolución de NH_3 0.20 *M* y NH_4Cl 0.30 *M*.

Disoluciones amortiguadoras

Preguntas de repaso

11.49 ¿Qué es una disolución amortiguadora? ¿Cuál es su composición?

11.50 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene la mayor capacidad amortiguadora?: *a*) CH_3COONa 0.40 *M*/CH_3COOH 0.20 *M*, *b*) CH_3COONa 0.40 *M* / CH_3COOH 0.60 *M*, y *c*) CH_3COONa 0.30 *M* / CH_3COOH 0.60 *M*.

Problemas

11.51 Identifique cuáles de los siguientes pares en disolución son sistemas amortiguadores: *a*) KCl/HCl, *b*) $KHSO_4$/H_2SO_4, *c*) Na_2HPO_4/NaH_2PO_4, *d*) KNO_2/HNO_2.

11.52 ¿Cuáles de los siguientes pares en disolución pueden actuar como un sistema amortiguador? *a*) KCN/HCN, *b*) $Na_2SO_4/NaHSO_4$, *c*) NH_3/NH_4NO_3, *d*) NaI/HI.

11.53 Calcule el pH de un sistema amortiguador formado por NH_3 0.15 *M*/NH_4Cl 0.35 *M*.

11.54 Calcule el pH de las dos disoluciones amortiguadoras siguientes: *a*) CH_3COONa 2.0 *M*/CH_3COOH 2.0 *M*. *b*) CH_3COONa 0.20 *M*/CH_3COOH 0.20 *M*. ¿Cuál amortiguador es más eficaz? ¿Por qué?

11.55 Un sistema amortiguador de bicarbonato-ácido carbónico tiene un pH de 8.00. Calcule la proporción de concentración de ácido carbónico (H_2CO_3) respecto de la concentración del ion bicarbonato (HCO_3^-).

11.56 ¿Cuál es el pH de un sistema amortiguador de Na_2HPO_4 0.10 *M*/KH_2PO_4 0.15 *M*?

11.57 El pH de una disolución amortiguadora de acetato de sodio-ácido acético es 4.50. Calcule la proporción $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$.

11.58 El pH del plasma sanguíneo es 7.40. Suponiendo que el sistema amortiguador principal es el de HCO_3^-/H_2CO_3, calcule la proporción $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$. ¿El amortiguador es más eficaz cuando se agrega un ácido o cuando se agrega una base?

11.59 Calcule el pH del sistema amortiguador de NH_3 0.20 *M*/NH_4Cl 0.20 *M*. ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de añadir 10.0 mL de HCl 0.10 *M* a 65.0 mL del sistema amortiguador?

11.60 Calcule el pH de 1.00 L de una disolución amortiguadora de CH_3COONa 1.00 *M*/CH_3COOH 1.00 *M* antes y después de agregar: *a*) 0.080 moles de NaOH, *b*) 0.12 moles de HCl. (Suponga que no hay cambio de volumen.)

Equilibrios de solubilidad

Preguntas de repaso

11.61 Utilice $BaSO_4$ para describir la diferencia entre solubilidad, solubilidad molar y producto de solubilidad.

11.62 ¿Por qué normalmente no se calculan los valores de K_{ps} para los compuestos iónicos solubles?

11.63 Escriba las ecuaciones balanceadas y las expresiones del producto de solubilidad para los equilibrios de solubilidad de los compuestos siguientes: *a*) CuBr, *b*) ZnC_2O_4, *c*) Ag_2CrO_4, *d*) Hg_2Cl_2, *e*) $AuCl_3$, *f*) $Mn_3(PO_4)_2$.

11.64 Escriba la expresión del producto de solubilidad para el compuesto iónico A_xB_y.

11.65 ¿Cómo podemos predecir si se forma un precipitado cuando se mezclan dos disoluciones?

11.66 El cloruro de plata tiene un valor de K_{ps} mayor que el del carbonato de plata (vea la tabla 11.5). ¿Esto significa que el AgCl también tiene una solubilidad molar mayor que la del Ag_2CO_3?

Problemas

11.67 Calcule la concentración de los iones en las siguientes disoluciones saturadas: *a*) $[I^-]$ en una disolución de AgI con $[Ag^+] = 9.1 \times 10^{-9}$ *M*, *b*) $[Al^{3+}]$ en una disolución de $Al(OH)_3$ con $[OH^-] = 2.9 \times 10^{-9}$ *M*.

11.68 Con los datos de solubilidad que se dan, calcule los productos de solubilidad de los compuestos siguientes: *a*) SrF_2, 7.3×10^{-2} g/L, *b*) Ag_3PO_4, 6.7×10^{-3} g/L.

11.69 La solubilidad molar de $MnCO_3$ es 4.2×10^{-6} *M*. ¿Cuál es el valor de K_{ps} de este compuesto?

11.70 La solubilidad molar de un compuesto iónico MX (masa molar = 346 g) es 4.63×10^{-3} g/L. ¿Cuál es el valor de K_{ps} del compuesto?

11.71 La solubilidad molar de un compuesto iónico M_2X_3 (masa molar = 288 g) es 3.6×10^{-17} g/L. ¿Cuál es el valor de K_{ps} del compuesto?

11.72 Con los datos de la tabla 11.5, calcule la solubilidad molar de CaF_2.

Respuestas a los ejercicios de práctica

11.1 1) H_2O (ácido) y OH^- (base); 2) HCN (ácido) y CN^- (base). **11.2** 7.7×10^{-15} *M*. **11.3** 0.12. **11.4** 4.7×10^{-4} *M*. **11.5** 7.40. **11.6** 12.56. **11.7** Menor a 1. **11.8** 2.09. **11.9** 12.03. **11.10** 4.01; 2.15. **11.11** *a*) y *c*). **11.12** 9.17; 9.20. **11.13** Pesar Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ en proporción molar de 0.60 a 1.0. Disolver en suficiente agua y llevar la disolución a 1 L. **11.14** 2.0×10^{-14}. **11.15** 1.9×10^{-3} g/L.

Un duro bocadillo

La mayoría hemos comido huevos duros. Son fáciles de cocinar y nutritivos. Pero, ¿cuándo fue la última vez que se preguntó acerca del proceso de hervir un huevo o cuándo fue la última vez que miró cuidadosamente un huevo duro? Muchos cambios físicos y químicos interesantes ocurren cuando se cocina un huevo.

El huevo de una gallina es un sistema bioquímico complicado, pero aquí estudiaremos las tres principales partes que se ven cuando se rompe un huevo: el cascarón, la clara o *albúmina*, y la yema. El cascarón protege los componentes internos del ambiente externo, pero tiene muchos poros microscópicos a través de los cuales puede pasar el aire. La albúmina está compuesta por 88% de agua y 12% de proteína. La yema contiene 50% de agua, 34% de grasa, 16% de proteína y una pequeña cantidad de hierro en forma de iones Fe^{2+}.

Las proteínas son polímeros compuestos por aminoácidos. En disolución, cada cadena larga de una molécula de proteína se dobla de tal forma que las partes hidrofóbicas de la molécula quedan enterradas en el interior y las partes hidrofílicas se acomodan en el exterior, en contacto con la disolución. Éste es el estado estable o *nativo* de una proteína que le permite llevar a cabo sus funciones fisiológicas normales. El calor ocasiona que las moléculas de proteínas se desdoblen, o desnaturalicen. Los compuestos químicos como los ácidos y sales (NaCl) también pueden desnaturalizar a las proteínas. Para evitar el contacto con el agua, las partes hidrofóbicas de las proteínas desnaturalizadas se aglutinarán entre sí, o se coagularán para formar un sólido blanco opaco semirrígido. El calor también descompone algunas proteínas de manera que el azufre en ellas se combina con hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), un gas de olor desagradable que algunas veces se detecta cuando el cascarón de un huevo hervido se rompe.

La foto de los huevos duros que se muestra a continuación presenta un huevo que se ha hervido durante casi 12 minutos y otro que se ha cocido demasiado.

¿Cuál es la base química de los cambios que trae consigo hervir un huevo?

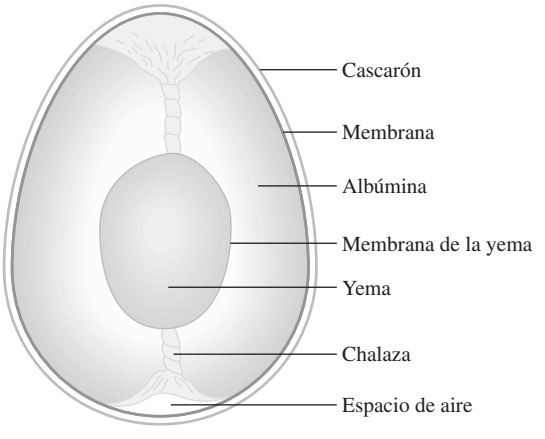


Diagrama esquemático de un huevo. Las chalazas son los filamentos que conectan a la yema con el cascarón y la mantienen centrada.

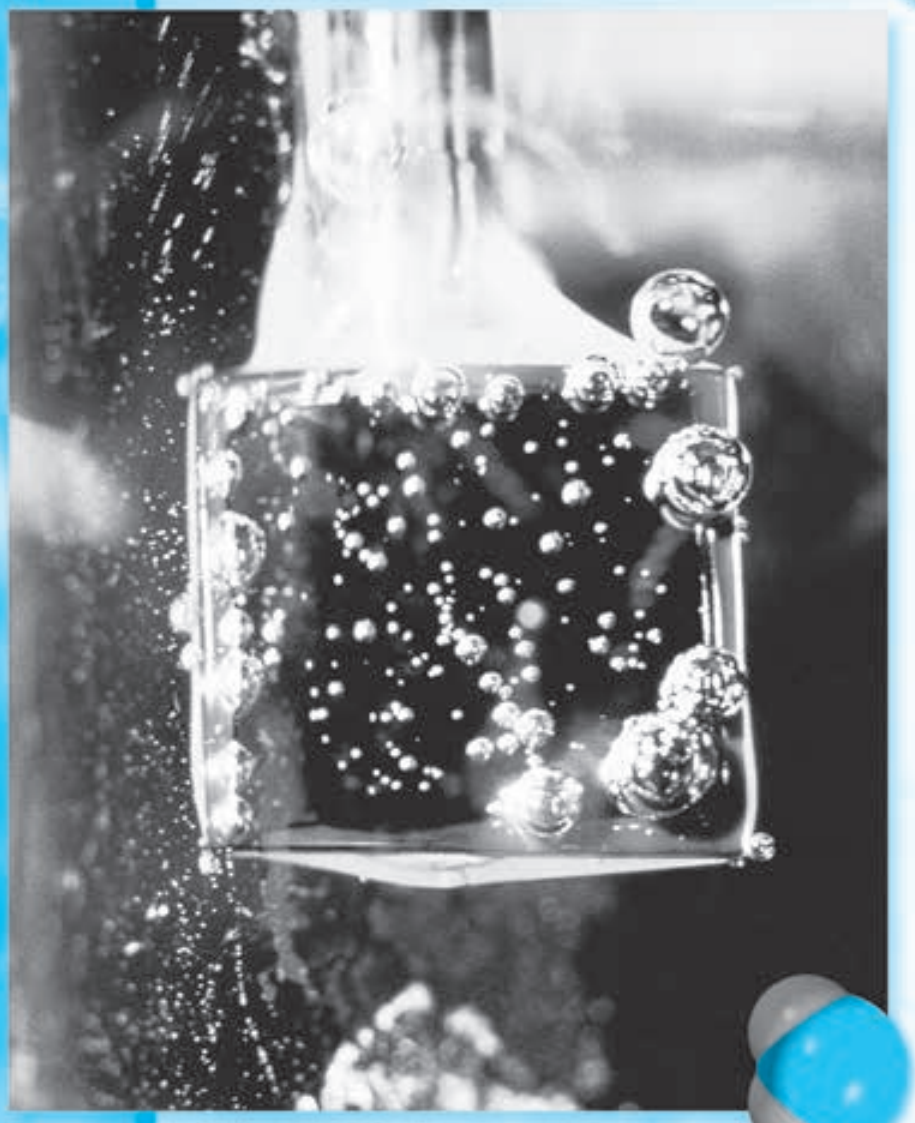
Un huevo hervido durante 12 minutos (izquierda) y un huevo duro cocido de más (derecha).

Indicios químicos

1. El problema más frecuente al cocer los huevos es que su cascarón se rompe en el agua. El procedimiento que se recomienda es colocarlos en agua fría y luego dejar que el agua hierva. En este caso, ¿cuál es la causa de que se rompan los cascarones? ¿A qué se debe que el cascarón ya no se rompa si se perfora con una aguja para hacerle un pequeño orificio? Lo menos recomendable para cocer los huevos es ponerlos en agua hirviente recién sacados del refrigerador o a temperatura ambiente. ¿Qué otro mecanismo haría que se rompan los cascarones?
2. Cuando el cascarón se rompe mientras el huevo se cuece, parte de la albúmina se sale y forma una especie de "serpentina" desagradable. Un cocinero experto agrega sal o vinagre al agua antes de hervir los huevos para evitar que se formen estas serpentinas. Explique el fundamento químico de esta maniobra.
3. Identifique la sustancia verde que se forma en la capa externa de la yema de un huevo pasado de cocción y escriba la ecuación que represente la formación de este compuesto. La desagradable "yema verde" se puede eliminar o reducir al mínimo si el huevo muy cocido se enjuaga con agua fría inmediatamente después de sacarlo del agua hirviente. ¿Cómo es que esto elimina la sustancia verde?
4. La manera de distinguir un huevo crudo de uno hervido o duro, sin necesidad de romper el cascarón, es girar los huevos. ¿Cómo funciona este método?

Sulfuro de hierro(II).

Electroquímica



Gas hidrógeno generado a partir de un fotoelectrodo iluminado. El uso de la energía luminosa para producir hidrógeno del agua puede tener una función importante en el desarrollo de celdas de combustible. Los modelos muestran moléculas de agua, hidrógeno y oxígeno.

12

12.1 Reacciones redox

La ***electroquímica*** *es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química*. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química no espontánea. Aunque las reacciones redox se estudiaron en el capítulo 4 es conveniente revisar algunos de los conceptos básicos que vuelven a aparecer en el presente capítulo.

En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra. La reacción entre el magnesio metálico y el ácido clorhídrico es un ejemplo de una reacción redox:

$$\overset{0}{\mathrm{Mg}}(s) + 2\mathrm{H}\overset{+1}{\mathrm{Cl}}(ac) \longrightarrow \mathrm{Mg}\overset{+2}{\mathrm{Cl}}_2(ac) + \overset{0}{\mathrm{H}}_2(g)$$

Recuerde que los números que aparecen encima de los símbolos de los elementos indican sus números de oxidación. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se distingue por un aumento en su número de oxidación. La reducción de un elemento implica disminución en su número de oxidación debida a la ganancia de electrones. En la reacción anterior, el Mg metálico se oxida y los iones H^+ se reducen; los iones Cl^- son espectadores.

Balanceo de las ecuaciones redox

Las ecuaciones para las reacciones redox como la anterior son relativamente fáciles de balancear. Sin embargo, en la práctica nos enfrentamos con reacciones redox más complejas en las que participan oxianiones como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), permanganato (MnO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}). En principio, podemos balancear cualquier reacción redox utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7, pero si se emplean los métodos especiales para manejar las reacciones redox, es más fácil visualizar los procesos de transferencia de electrones. En esta sección analizaremos uno de ellos, el llamado *método del ion-electrón*. En este método, la reacción global se divide en dos semirreacciones: la reacción de oxidación y la de reducción. Las ecuaciones de estas dos semirreacciones se balancean por separado y luego se suman para obtener la ecuación global balanceada.

Supongamos que se nos pide balancear la ecuación que representa la oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} por iones dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) en medio ácido. Como resultado, los iones $Cr_2O_7^{2-}$ se reducen a iones Cr^{3+}. Para balancear la ecuación seguimos estos pasos:

Paso 1: escriba la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Paso 2: la ecuación se divide en dos semirreacciones.

$$\text{Oxidación:} \quad \overset{+2}{Fe}^{2+} \longrightarrow \overset{+3}{Fe}^{3+}$$

$$\text{Reducción:} \quad \overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}^{3+}$$

Paso 3: cada semirreacción se balancea de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Para las reacciones que se llevan a cabo en un medio ácido, se agrega H_2O para balancear los átomos de O, y H^+ para balancear los átomos de H.

En una semirreacción de oxidación, los electrones aparecen como un producto; en una semirreacción de reducción, los electrones aparecen como un reactivo.

La semirreacción de oxidación: los átomos ya están balanceados. Para balancear la carga se agrega un electrón al lado derecho de la flecha:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Semirreacción de reducción: como la reacción tiene lugar en un medio ácido, para balancear los átomos de O se agregan siete moléculas de H_2O al lado derecho de la flecha:

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Para balancear los átomos de H agregamos 14 iones H^+ al lado izquierdo de la ecuación:

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Ahora hay 12 cargas positivas del lado izquierdo y sólo seis cargas positivas del lado derecho. Por ende, agregamos seis electrones del lado izquierdo de la ecuación.

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 4: se suman las dos semirreacciones y se balancea la ecuación final por inspección. Los electrones en ambos lados de la ecuación se deben cancelar. Si las semirreacciones de oxidación y reducción contienen diferentes números de electrones, tendremos que multiplicar una o las dos semirreacciones para igualar el número de electrones.

Aquí tenemos un electrón para la semirreacción de oxidación y seis electrones para la semirreacción de reducción, así que necesitamos multiplicar la semirreacción de oxidación por 6 y escribir

$$\begin{aligned} 6(Fe^{2+} &\longrightarrow Fe^{3+} + e^-) \\ 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- &\longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ \hline 6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \cancel{6e^-} &\longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O + \cancel{6e^-} \end{aligned}$$

Los electrones se cancelan en ambos lados, y queda únicamente la ecuación iónica neta balanceada:

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 5: se verifica que la ecuación contenga el mismo tipo y número de átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.

La inspección final muestra que la ecuación resultante está "atómica" y "eléctricamente" balanceada.

En las reacciones en medio básico los átomos se balancean, como se hizo en el paso 4 para un medio ácido. Luego, por cada ion H^+ debemos agregar un número igual de iones OH^- en *ambos* lados de la ecuación. En el mismo lado de la ecuación donde aparezcan iones H^+ y OH^-, éstos se pueden combinar para dar agua. El ejemplo 12.1 muestra el uso de este procedimiento.

EJEMPLO 12.1

Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion permanganato (MnO_4^-) en una disolución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso(IV) (MnO_2).

Estrategia Siga el procedimiento anterior para el balanceo de las ecuaciones redox. Observe que la reacción tiene lugar en un medio básico.

Solución *Paso 1:* la ecuación sin balancear es

$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

(*continúa*)

Paso 2: las dos semirreacciones son

$$\text{Oxidación:} \quad \overset{-1}{I^-} \longrightarrow \overset{0}{I_2}$$

$$\text{Reducción:} \quad \overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+4}{MnO_2}$$

Paso 3: se balancea cada semirreacción de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Se balancean primero los átomos de I en la semirreacción de oxidación:

$$2I^- \longrightarrow I_2$$

Para balancear las cargas agregamos dos electrones al lado derecho de la ecuación:

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

En la semirreacción de reducción añadimos dos moléculas de H_2O del lado derecho de la ecuación para balancear los átomos de O:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Para balancear los átomos de H añadimos cuatro iones H^+ del lado izquierdo de la ecuación:

$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Hay tres cargas netas positivas a la izquierda, así que agregamos tres electrones al mismo lado para balancearlas:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Paso 4: después se suman las semirreacciones de reducción y oxidación para llegar a la reacción global. Para igualar el número de electrones, la semirreacción de oxidación se multiplica por tres y la semirreacción de reducción se multiplica por dos:

$$\begin{array}{r} 3(2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-) \\ 2(MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O) \\ \hline 6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + \cancel{6e^-} \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + \cancel{6e^-} \end{array}$$

Los electrones en ambos lados se cancelan y sólo queda la ecuación iónica neta:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

Ésta es la ecuación balanceada en un medio ácido. Sin embargo, como la reacción se lleva a cabo en un medio básico, por cada ion H^+ necesitamos agregar una cantidad de iones OH^- igual en ambos lados de la ecuación:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + 8OH^- \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + 8OH^-$$

Por último, al combinar los iones H^+ y OH^- para formar agua, obtenemos

$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$

Paso 5: una comprobación final demuestra que la ecuación está balanceada en cuanto a los átomos y las cargas.

Problemas similares: 12.1, 12.2.

Ejercicio de práctica Balancee por el método de ion-electrón la siguiente ecuación para la reacción en medio ácido:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

12.2 Celdas galvánicas

En la sección 4.4 vimos que al sumergir una pieza de zinc metálico en una disolución de $CuSO_4$, el metal se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico (vea la figura 4.10):

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Zn) al agente oxidante (Cu^{2+}) en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (por ejemplo, un alambre metálico). A medida que progresa la reacción se establece un flujo constante de electrones que genera electricidad (esto es, produce trabajo eléctrico como el que impulsa a un motor eléctrico).

Una ***celda galvánica*** o ***voltaica*** es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. (Se le llama así en honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo.) Los componentes fundamentales de las celdas galvánicas se ilustran en la figura 12.1. Una barra de zinc metálico se sumerge en una disolución de $ZnSO_4$ y una barra de cobre se sumerge en una disolución de $CuSO_4$. El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn^{2+} y la reducción de Cu^{2+} a Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo.

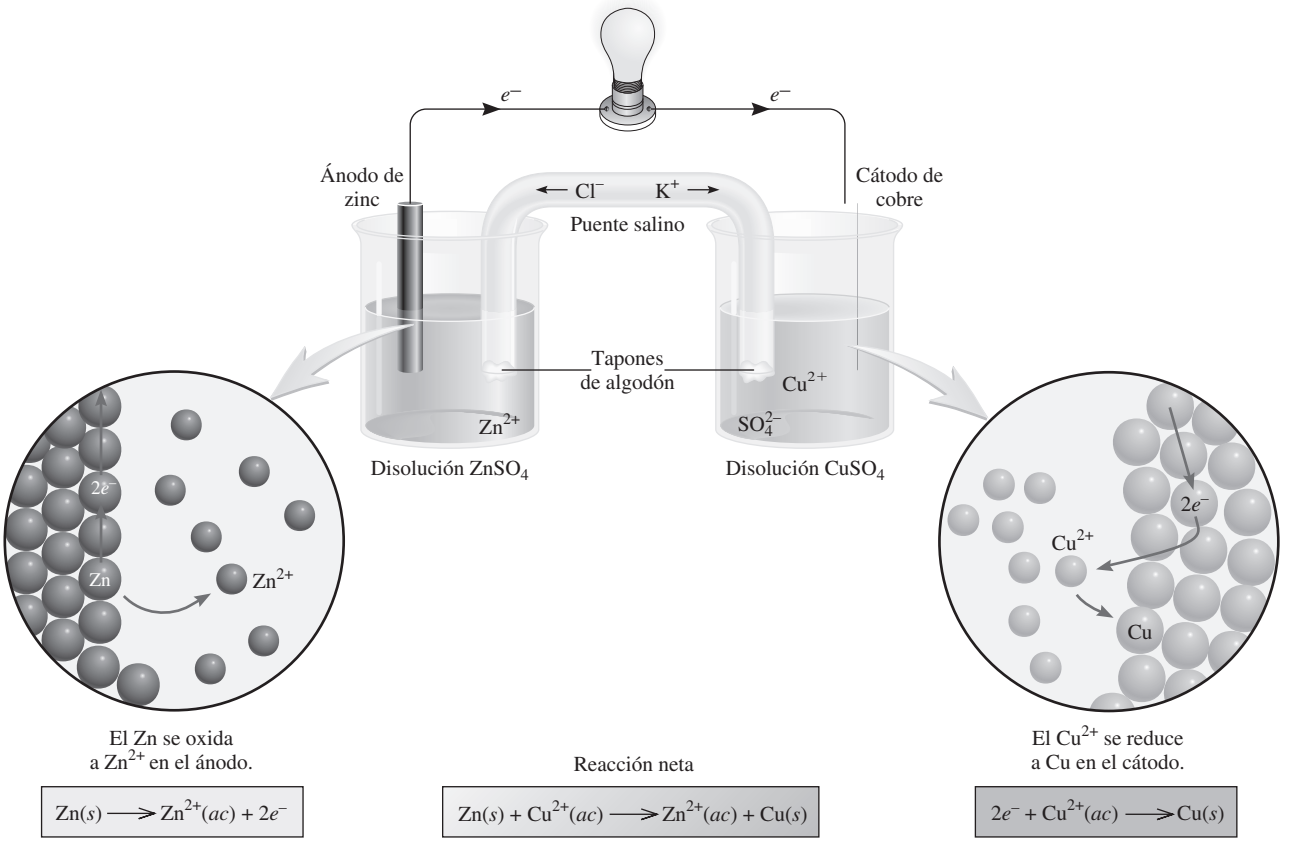


Figura 12.1 Una celda galvánica. El puente salino (un tubo en forma de U invertida), que contiene una disolución de KCl, proporciona un medio eléctricamente conductor entre ambas disoluciones. Las aperturas del tubo en forma de U están tapadas con pedazos de algodón para impedir que la disolución de KCl fluya hacia los contenedores mientras permiten que pasen los aniones y los cationes. Los electrones fluyen externamente del electrodo de Zn (ánodo) al electrodo de Cu (cátodo).

Alfabéticamente un ánodo precede al cátodo y la oxidación a la reducción. Por tanto, el ánodo es donde ocurre la oxidación y el cátodo es donde tiene lugar la reducción.

Las barras de zinc y cobre serían los *electrodos*. Esta distribución particular de electrodos (Zn y Cu) y de disoluciones ($ZnSO_4$ y $CuSO_4$) se conoce como celda de Daniell. En una celda galvánica, el ***ánodo*** es, por definición, *el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación*, y el ***cátodo*** es *el electrodo donde se efectúa la reducción*.

En la celda de Daniell, *las reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos*, es decir, las ***reacciones de semicelda***, son:

Las reacciones de semicelda son similares a las semirreacciones que se analizaron con anterioridad.

$$\text{Electrodo de Zn (ánodo):} \quad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Electrodo de Cu (cátodo):} \quad Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Observe que los iones Cu^{2+} reaccionarán directamente con la barra de zinc, a menos que las disoluciones estén separadas:

$$Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$$

pero no se obtendría trabajo eléctrico útil.

Para completar el circuito eléctrico, las disoluciones se deben conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los cationes y aniones desde un compartimiento al otro. Este requisito se cumple con un *puente salino*, que en su forma más simple se trata de un tubo en forma de ∪ invertida lleno con una disolución de un electrólito inerte como KCl o NH_4NO_3, cuyos iones no reaccionarán con los iones de la disolución o con los electrodos (vea la figura 12.1). Durante el curso de la reacción redox global, los electrones fluyen externamente desde el ánodo (electrodo de Zn) hacia el cátodo (electrodo de Cu) a través del alambre conductor y del voltímetro. En la disolución, los cationes (Zn^{2+}, Cu^{2+} y K^+) se mueven hacia el cátodo y los aniones (SO_4^{2-} y Cl^-) se dirigen hacia el ánodo. Sin el puente salino, pronto se acumularían cargas positivas en el compartimiento del ánodo (por la formación de iones Zn^{2+}) y cargas negativas en el del cátodo (cuando parte de los iones Cu^{2+} se reduzcan a Cu), impidiendo que la celda funcione.

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional, o al flujo de gas desde una zona de presión elevada a una de presión baja. Experimentalmente la *diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo* se mide en forma experimental con un voltímetro (figura 12.2). El voltaje a través de los electrodos de una celda galvánica se llama

Figura 12.2 Disposición práctica de la celda galvánica descrita en la figura 12.1. Observe que el tubo en forma de U (puente salino) conecta los dos vasos de precipitados. Cuando las concentraciones de $ZnSO_4$ y $CuSO_4$ son 1 molar (1 *M*) a 25°C, el voltaje de la celda es de 1.10 V. Ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medición de voltaje.

voltaje de la celda o *potencial de la celda*. Otro término común para el voltaje de la celda es ***fuerza electromotriz o fem (E)***, que, a pesar de su nombre, es una medida del voltaje, no de la fuerza. Veremos a continuación que el voltaje de una celda depende no sólo de la naturaleza de los electrodos y de los iones, sino también de las concentraciones iónicas y la temperatura a la que opera la celda.

La notación convencional para representar las celdas galvánicas es un *diagrama de celda*. Para la celda de Daniell, que se ilustra en la figura 12.1, y suponiendo que las concentraciones de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} son de 1 *M*, el diagrama de la celda es:

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(1\ M)\,\|\,Cu^{2+}(1\ M)\,|\,Cu(s)$$

La línea vertical simple representa los límites de las fases. Por ejemplo, el electrodo de zinc es un sólido y los iones Zn^{2+} (del $ZnSO_4$) están en disolución. Para representar el límite de las fases se traza una línea entre Zn y Zn^{2+}. La doble línea vertical representa el puente salino. Por convención, el ánodo se escribe primero a la izquierda y los demás componentes aparecen en el mismo orden en que se encontrarían al moverse del ánodo al cátodo.

12.3 Baterías

Una ***batería*** es *una celda galvánica, o un conjunto de celdas galvánicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje constante*. Aunque, en principio, una batería funciona igual que las celdas galvánicas descritas en la sección anterior, la batería tiene la ventaja de que posee todos los componentes necesarios y no requiere aditamentos auxiliares, como los puentes salinos. En esta sección se describen los tipos de baterías más comunes.

La batería de celda seca

Las celdas secas no tienen un componente fluido. La más común es la *celda de Leclanché,* que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. El ánodo de la celda es un contenedor de zinc en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrólito. El electrólito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de zinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas (figura 12.3). El cátodo es una barra de carbón inmersa en el electrólito en el centro de la celda. Las reacciones de la celda son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo:} && Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^- \\
&\text{Cátodo:} && 2NH_4^+(ac) + 2MnO_2(s) + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(ac) + H_2O(l) \\
&\text{Reacción global:} && Zn(s) + 2NH^+{}_4(ac) + 2MnO_2(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2NH_3(ac) + H_2O(l) + Mn_2O_3(s)
\end{aligned}$$

En realidad, esta ecuación es una simplificación de un proceso más complejo. El voltaje que produce una celda seca es de aproximadamente 1.5 V.

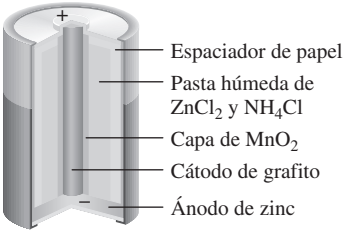


Figura 12.3 Sección interior de una celda seca del tipo que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. En realidad, la celda no está completamente seca, ya que contiene una pasta de electrólitos húmeda.

La batería de mercurio

La batería de mercurio tiene muchas aplicaciones en medicina y en la industria electrónica, pero es más costosa que la celda seca común. Está contenida en un cilindro de acero inoxidable y consta de un ánodo de zinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrólito fuertemente alcalino de óxido de zinc y óxido de mercurio(II) (figura 12.4). Las reacciones de la celda son:

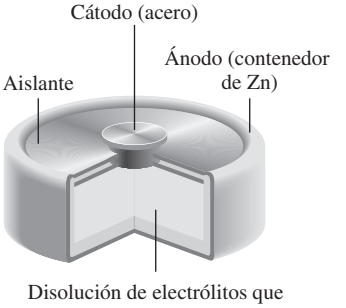


Figura 12.4 Sección interior de una batería de mercurio.

$$\begin{aligned}
\text{Ánodo:} \quad & Zn(Hg) + 2OH^-(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^- \\
\text{Cátodo:} \quad & HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(ac) \\
\hline
\text{Reacción global:} \quad & Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(l)
\end{aligned}$$

Como no hay cambios en la composición del electrólito durante la operación de la celda —en la reacción global de la celda tan sólo participan sustancias sólidas—, la batería de mercurio suministra un voltaje más constante (1.35 V) que la celda de Leclanché. También tiene una capacidad considerablemente mayor y una vida más larga. Estas cualidades hacen que la batería de mercurio sea ideal para marcapasos, aparatos auditivos, relojes eléctricos y fotómetros.

El acumulador de plomo

La batería, o acumulador de plomo, que se usa comúnmente en los automóviles, está compuesta por seis celdas idénticas ensambladas en serie. Cada una tiene un ánodo de plomo y un cátodo hecho de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa metálica (figura 12.5). Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que actúa como electrólito. Las reacciones de la celda son:

$$\begin{aligned}
\text{Ánodo:} \quad & Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^- \\
\text{Cátodo:} \quad & PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \\
\hline
\text{Reacción global:} \quad & Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)
\end{aligned}$$

En condiciones normales de operación, cada celda produce 2 V; las seis celdas suministran 12 V de energía al circuito de encendido del automóvil y sus demás sistemas eléctricos. El acumulador de plomo puede liberar gran cantidad de corriente por corto tiempo, como el que toma poner en marcha el motor.

A diferencia de la celda de Leclanché y la batería de mercurio, el acumulador de plomo es recargable, lo cual significa que se invierte la reacción electroquímica normal al aplicar un voltaje externo en el cátodo y en el ánodo. (Este proceso se conoce como *electrólisis*.) Las reacciones que restituyen los materiales originales son:

$$\begin{aligned}
& PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \\
& PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \\
\hline
\text{Reacción global:} \quad & 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac)
\end{aligned}$$

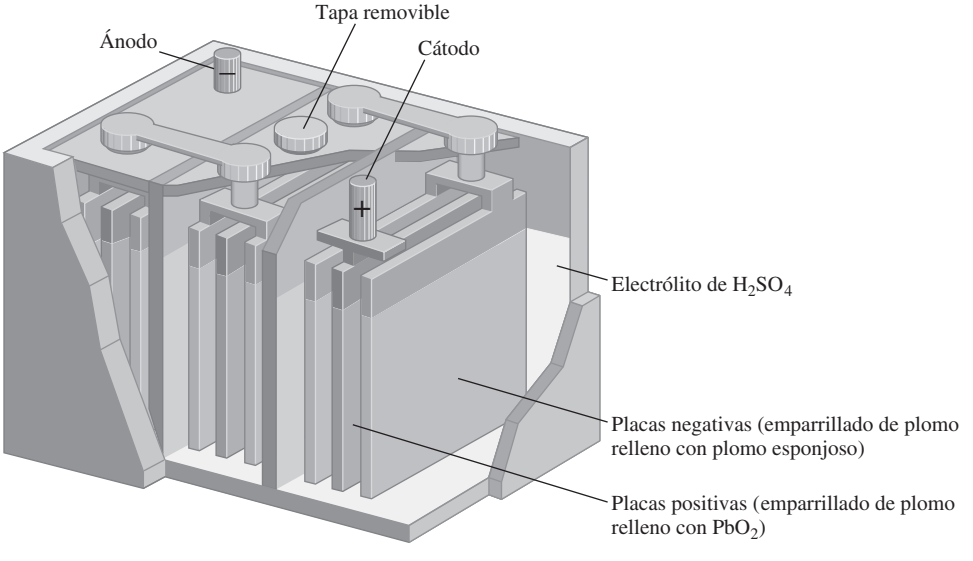


Figura 12.5 Sección interior de un acumulador de plomo. En condiciones normales de funcionamiento, la concentración de la disolución de ácido sulfúrico es de aproximadamente 38% en masa.

La reacción global es exactamente contraria a la reacción normal de la celda.

Cabe hacer notar dos aspectos de la operación del acumulador de plomo. En primer lugar, como la reacción electroquímica consume ácido sulfúrico, se puede saber qué tanto se ha descargado la batería midiendo la densidad del electrólito con un hidrómetro, como normalmente se hace en las gasolinerías. La densidad del fluido en una batería "útil", completamente cargada, debería ser mayor o igual a 1.2 g/mL. En segundo lugar, la gente que vive en los climas fríos a veces tiene problemas con los vehículos porque la batería "no pasa corriente". Los cálculos termodinámicos muestran que la fem de muchas celdas galvánicas disminuye cuando baja la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de temperatura para una batería de plomo es de aproximadamente 1.5×10^{-4} V/°C; es decir, hay una disminución en el voltaje de 1.5×10^{-4} V por cada grado que baja la temperatura. Por tanto, aunque hubiera un cambio de temperatura de unos 40°C, el voltaje disminuiría en tan sólo 6×10^{-3} V, que representa aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3}\ \text{V}}{12\ \text{V}} \times 100\% = 0.05\%$$

del voltaje de operación, un cambio insignificante. Lo que en realidad hace que la batería falle es el aumento de viscosidad del electrólito cuando baja la temperatura. Para que la batería funcione en forma adecuada, el electrólito debe ser totalmente conductor. Sin embargo, como los iones se mueven con mayor lentitud en un medio viscoso, la resistencia del fluido aumenta y la energía que suministra la batería es menor. Si una batería que parece estar "muerta" se calienta a la temperatura ambiente en un día frío, recupera su potencia normal.

Baterías de ion litio

En la figura 12.6 se ilustra un esquema de una batería de ion litio. El ánodo está compuesto por un material conductor carbonáceo, por lo general grafito, el cual tiene diminutos espacios en su estructura que le permiten incorporar átomos de Li y iones Li^+. El cátodo está compuesto por un óxido de un metal de transición como el CoO_2, el cual también puede soportar iones Li^+. Dada la alta reactividad del metal se debe utilizar un electrólito no acuoso (un disolvente orgánico más sal disuelta). Durante la descarga de la batería, las reacciones de la semicelda son:

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && \text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}^+ + e^- \\
&\text{Cátodo (reducción):} && \text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + e^- \longrightarrow \text{LiCoO}_2(s) \\
&\text{Reacción global:} && \text{Li}(s) + \text{CoO}_2 \longrightarrow \text{LiCoO}_2(s) \qquad E_{\text{celda}} = 3.4\ \text{V}
\end{aligned}$$

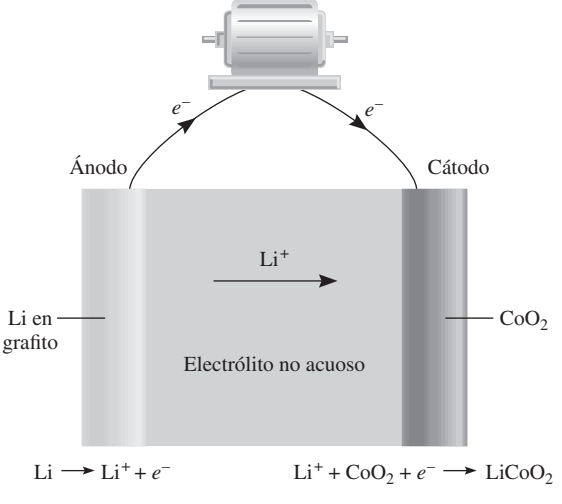


Figura 12.6 Batería de ion litio. Los átomos de litio se han ocluido en el grafito, el cual sirve como el ánodo, y el CoO_2 es el cátodo. Durante la operación, los iones Li^+ migran a través del electrólito no acuoso del ánodo hacia el cátodo mientras los electrones fluyen externamente del ánodo al cátodo para completar el circuito.

QUÍMICA *en acción*

Energía bacteriana

¿Es posible generar electricidad útil a partir de bacterias? Así es. En 1987, científicos de la Universidad de Massachusetts en Amherst descubrieron un organismo conocido como la especie *Geobacter*, que hace exactamente eso. La ubicua bacteria *Geobacter* por lo general crece en el fondo de los ríos o lagos. Obtiene su energía gracias a la oxidación de materia orgánica en descomposición para producir dióxido de carbono. La bacteria posee tentáculos 10 veces la longitud de su propio tamaño para llegar a los aceptores de electrones [la mayor parte óxido de hierro(III)] en el proceso redox global anaerobio.

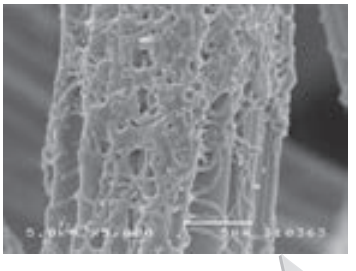
Los científicos de Massachusetts construyeron una celda de combustible bacteriana que utiliza electrodos de grafito. La *Geobacter* crece en forma natural en la superficie del electrodo, formando una "membrana biológica" estable. La reacción global es

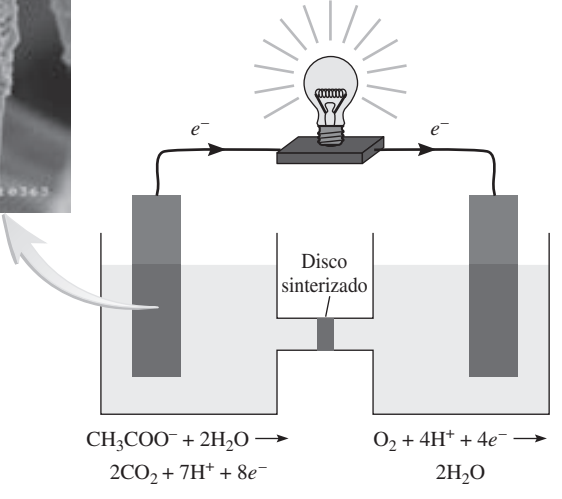
$$CH_3COO^- + 2O_2 + H^+ \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

donde el ion acetato representa la materia orgánica. Los electrones se transfieren directamente de la *Geobacter* al ánodo de grafito y después fluyen externamente hacia el cátodo de grafito. Ahí, el aceptor de electrones es el oxígeno.

Hasta ahora, la corriente que genera tal celda de combustible es pequeña. No obstante, con el desarrollo apropiado, algún día se podrá utilizar en la generación de electricidad para cocinar, iluminar y alimentar aparatos eléctricos y computadoras en los hogares, así como en dispositivos de detección remota. También es una forma útil de limpiar el ambiente. Aunque el producto final del proceso redox es el dióxido de carbono, un gas de invernadero, es el mismo producto que se formaría a partir de la descomposición natural de los desechos orgánicos.

La acción oxidante de *Geobacter* tiene otro efecto benéfico: las pruebas muestran que las sales de uranio pueden reemplazar el óxido de hierro(III) como aceptor de electrones. Así, al agregar iones acetato y bacterias al agua subterránea contaminada con uranio, es posible reducir las sales solubles de uranio(VI) a sales insolubles de uranio(IV), las cuales se pueden eliminar con facilidad antes de que el agua llegue a los hogares y granjas.





Celda de combustible bacteriana. La ampliación fotográfica muestra la micrografía electrónica del crecimiento de la bacteria en un ánodo de grafito. El disco sinterizado permite pasar los iones entre los compartimientos.

La ventaja de la batería es que el litio tiene el potencial estándar de reducción más negativo y, por ende, la mayor fuerza de reducción. Además, como es el metal más ligero, sólo se necesitan 6.941 g de Li (su masa molar) para generar 1 mol de electrones. Una batería de ion litio se puede recargar virtualmente cientos de veces sin deteriorarse. Estas características positivas la hacen adecuada para usarse en teléfonos celulares, cámaras digitales y computadoras portátiles.

Resumen de conceptos

1. Las reacciones redox implican la transferencia de electrones. Las ecuaciones que representan los procesos redox se balancean con el método del ion-electrón.
2. Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones y, por tanto, son reacciones redox.
3. En una celda galvánica se produce electricidad gracias a una reacción química espontánea. La oxidación y la reducción se llevan a cabo por separado en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, y los electrones fluyen a través de un circuito externo.
4. Las dos partes de una celda galvánica son las semiceldas, y las reacciones en los electrodos son las reacciones de semicelda. Un puente salino permite el flujo de iones entre las semiceldas.
5. Las baterías, formadas por una o más celdas galvánicas, se utilizan ampliamente como fuentes de energía autónomas. Las más conocidas son la batería seca, tal como la celda de Leclanché, la batería de mercurio y la batería o acumulador de plomo de los automóviles. Las celdas de combustible producen energía eléctrica a partir de un suministro continuo de reactivos.

Términos básicos

Ánodo, p. 408
Batería, p. 409
Cátodo, p. 408
Celda galvánica, p. 407
Electroquímica, p. 404
Fuerza electromotriz, p. 409
Reacción de semicelda, p. 408
Voltaje de la celda, p. 409

Desarrollo de competencias

Balanceo de ecuaciones redox

Problemas

12.1 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:

a) $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$ (en disolución ácida)

b) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$ (en disolución ácida)

c) $CN^- + MnO_4^- \longrightarrow CNO^- + MnO_2$ (en disolución básica)

d) $Br_2 \not\longrightarrow BrO_3^- + Br^-$ (en disolución básica)

e) $S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ (en disolución ácida)

12.2 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:

a) $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$ (en disolución básica)

b) $Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-} + Bi$ (en disolución básica)

c) $Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+} + CO_2$ (en disolución ácida)

d) $ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ClO_2$ (en disolución ácida)

Celdas galvánicas y fem estándar

Preguntas de repaso

12.3 Defina los siguientes términos: ánodo, cátodo, voltaje de la celda.

12.4 Describa las características fundamentales de una celda galvánica. ¿Por qué están separados los dos componentes de la celda?

12.5 ¿Cuál es la función del puente salino? ¿Qué tipo de electrólito deberá utilizarse en él?

12.6 ¿Qué es un diagrama de celda? Escriba el diagrama de celda para una celda galvánica compuesta de un electrodo de Al en contacto con una disolución de $Al(NO_3)_3$ 1 *M* y un electrodo de Ag en contacto con una disolución de $AgNO_3$ 1 *M*.

12.7 ¿Cuál es la diferencia entre las semirreacciones que se estudiaron en los procesos redox en el capítulo 4 y las reacciones de semicelda descritas en la sección 12.2?

12.8 Poco después de que una celda de Daniell (vea la figura 12.1) estuvo funcionando, un estudiante se da cuenta de que la fem de la celda comienza a disminuir. ¿Por qué?

Baterías

Preguntas de repaso

12.9 Explique las diferencias entre una celda galvánica primaria —una celda que no es recargable— y un acumulador (por ejemplo, el de plomo), que sí es recargable.

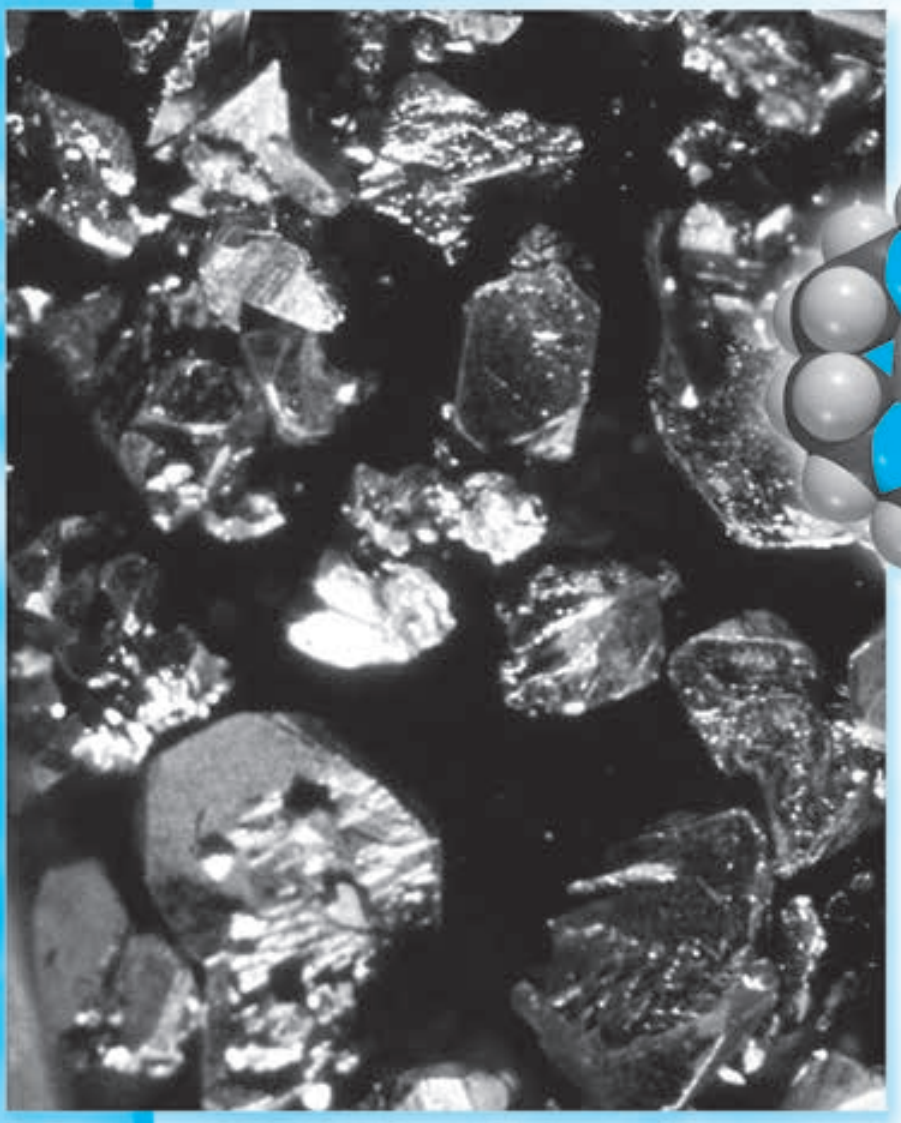
Problema

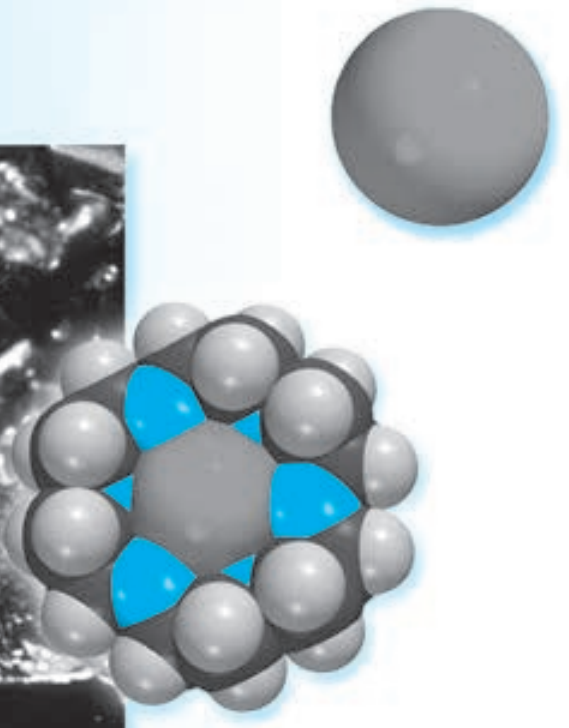
12.10 La celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno se describe en la sección 12.3. *a*) ¿Qué volumen de $H_2(g)$, almacenado a 25°C a una presión de 155 atm, se necesitaría para que un motor eléctrico funcionara con una corriente de 8.5 A durante 3.0 h? *b*) ¿Qué volumen (en litros) de aire por minuto pasará a través de la celda a 25°C y 1.00 atm para que el motor funcione? Suponga que el aire tiene 20% de O_2 en volumen y que todo el O_2 se consume en la celda. Los demás componentes del aire no participan en las reacciones de esta celda. Suponga comportamiento de gas ideal.

Respuestas a los ejercicios de práctica

12.1 $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$.

Metalurgia y la química de los metales





Cristales de sal compuestos por un anión de sodio y un catión complejo de sodio. Los modelos moleculares muestran el complejo de un catión de metal alcalino (Na^+ o K^+) con un compuesto orgánico denominado éter corona. La esfera gris grande es el anión del metal alcalino.

13

13.1 Presencia de los metales

La mayor parte de los metales proviene de los minerales. Un ***mineral*** es *una sustancia de origen natural, con una composición química característica dentro de cierto intervalo. Un depósito mineral cuya concentración es económicamente factible para extraer el metal deseado,* se conoce como ***mena***. En la tabla 13.1 aparecen los principales tipos de minerales y en la figura 13.1 se presenta una clasificación de los metales de acuerdo con sus minerales.

Los metales más abundantes que existen como minerales en la corteza terrestre son aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, titanio y manganeso. El agua de mar es una rica fuente de algunos iones metálicos, como Na^+, Mg^{2+} y Ca^{2+}. Grandes zonas de la plataforma oceánica están cubiertas por *nódulos de manganeso*, los cuales se componen principalmente por manganeso, junto con hierro, níquel, cobre y cobalto en estado de combinación química (figura 13.2).

13.2 Procesos metalúrgicos

La ***metalurgia*** es *la ciencia y tecnología de la separación de los metales a partir de sus menas y de la preparación de aleaciones*. Una ***aleación*** es *una disolución sólida de dos o más metales, o de un metal o metales con uno o más no metales*.

Los tres pasos principales en la recuperación de un metal a partir de su mena son: 1) la preparación de la mena, 2) la producción del metal y 3) la purificación del metal.

Preparación de la mena

En el tratamiento preliminar de una mena, el mineral deseado se separa de los materiales de desecho, casi siempre arcillas y minerales de silicatos, que en general reciben el nombre de *ganga*. Un método muy utilizado para llevar a cabo esta separación se denomina *flotación*. En este proceso, la mena se muele finamente y se vierte en agua que contiene aceite y detergente. La mezcla líquida se bate o se le introduce aire para formar una espuma. El aceite moja las partículas de mineral de manera selectiva y las arrastra hacia la superficie de la espuma,

TABLA 13.1 Principales tipos de minerales

Tipo	Minerales
Metales sin combinar	Ag, Au, Bi, Cu, Pd, Pt
Carbonatos	$BaCO_3$ (witherita), $CaCO_3$ (calcita, piedra caliza), $MgCO_3$ (magnesita), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomita), $PbCO_3$ (cerusita), $ZnCO_3$ (smithsonita)
Halogenuros	CaF_2 (fluorita), NaCl (halita), KCl (silvita), Na_3AlF_6 (criolita)
Óxidos	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (bauxita), Al_2O_3 (corindón), Fe_2O_3 (hematita), Fe_3O_4 (magnetita), Cu_2O (cuprita), MnO_2 (pirolusita), SnO_2 (casiterita), TiO_2 (rutilo), ZnO (zincita)
Fosfatos	$Ca_3(PO_4)_2$ (roca fosfórica), $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroxiapatita)
Silicatos	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (berilo), $ZrSiO_4$ (zircón), $NaAlSi_3O_8$ (albita), $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (talco)
Sulfuros	Ag_2S (argentita), CdS (greenockita), Cu_2S (chalcocita), FeS_2 (pirita), HgS (cinabrio), PbS (galena), ZnS (esfalerita)
Sulfatos	$BaSO_4$ (barita), $CaSO_4$ (anhidrita), $PbSO_4$ (anglesita), $SrSO_4$ (celestita), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomita)

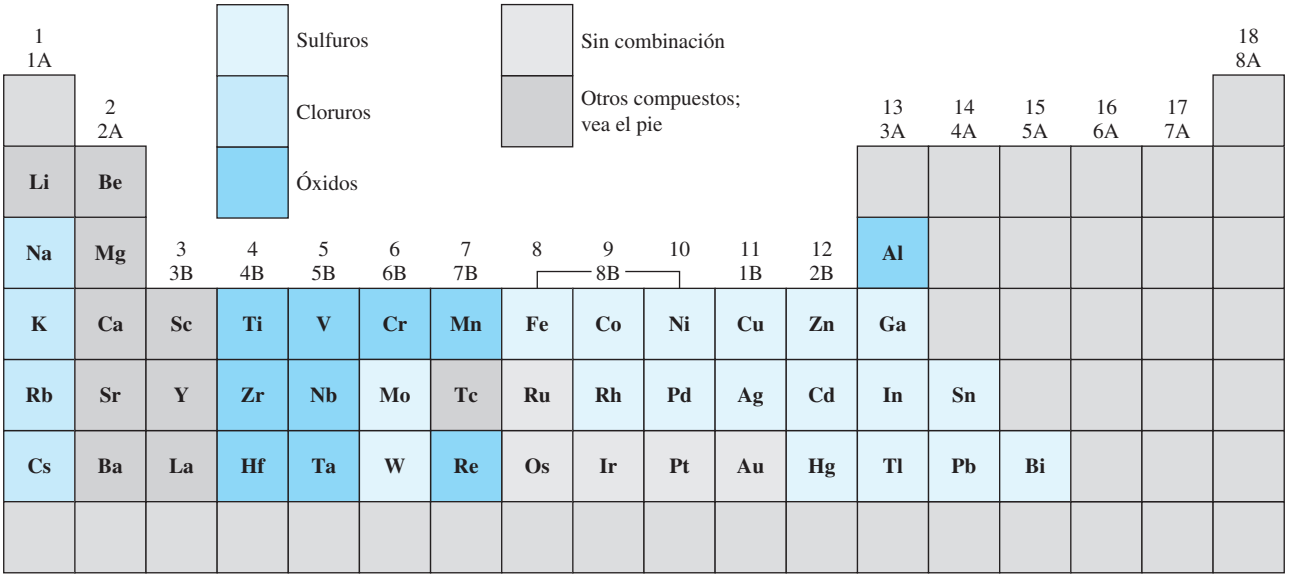


Figura 13.1 Metales y sus minerales más conocidos. El litio se encuentra en la espodumena ($LiAlSi_2O_6$), y el berilio en el berilo (vea la tabla 13.1). El resto de los metales alcalinotérreos se encuentran en los minerales que son carbonatos y sulfatos. Los minerales de Sc, Y y La son los fosfatos. Algunos metales tienen más de un tipo de mineral importante. Por ejemplo, además del sulfuro, el hierro se encuentra en los óxidos como la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4); y el aluminio, además del óxido, se encuentra en el berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). El tecnecio (Tc) es un elemento sintético.

en tanto que la ganga se deposita en el fondo. La espuma se recoge, se rompe y se seca para recuperar las partículas minerales.

Otro proceso de separación física emplea las propiedades magnéticas de ciertos minerales. Los *metales* ***ferromagnéticos*** *son fuertemente atraídos por los imanes*. En particular, el mineral magnetita (Fe_3O_4) se puede separar de la ganga mediante un electroimán fuerte. Otro metal ferromagnético es el cobalto.

El mercurio forma amalgamas con numerosos metales. Una ***amalgama*** es *una aleación de mercurio con otro metal o metales*. Por ello se utiliza mercurio para extraer un metal de su mena. El mercurio disuelve la plata y el oro contenidos en una mena para formar una amalgama líquida, que se separa con facilidad del resto de la mena. El oro o la plata se recupera fácilmente a través de la destilación del mercurio.

Los metales no reactivos, como el oro y la plata, pueden lixiviarse de las menas mediante iones cianuro.

Producción de metales

Debido a que los metales en sus formas combinadas siempre tienen números de oxidación positivos, la producción de un metal libre es un proceso de reducción. En ocasiones es necesario realizar operaciones preliminares para llevar el metal a un estado químico más adecuado para la reducción. Por ejemplo, una mena es *calcinada* para eliminar las impurezas volátiles, y al mismo tiempo convertir los carbonatos y sulfuros en los óxidos correspondientes, los cuales se pueden reducir mejor para producir los metales puros:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$2PbS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$$

Esta última ecuación destaca el hecho de que la conversión de sulfuros en óxidos es una importante fuente de dióxido de azufre, uno de los contaminantes más comunes del aire.

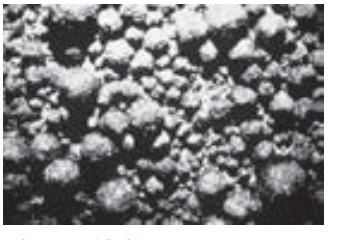


Figura 13.2 Nódulos de manganeso en la plataforma oceánica.

TABLA 13.2 Procesos de reducción para algunos de los metales comunes

	Metal	Proceso de reducción
Disminución de la actividad de los metales ↓	Litio, sodio, magnesio, calcio	Reducción electrolítica del cloruro fundido
	Aluminio	Reducción electrolítica del óxido anhidro (en criolita fundida)
	Cromo, manganeso, titanio, vanadio, hierro, zinc	Reducción del óxido metálico con un metal más electropositivo, o reducción con coque y monóxido de carbono
	Mercurio, plata, platino, cobre, oro	Estos metales se presentan en estado libre (sin combinarse) o pueden obtenerse mediante el calcinado de sus sulfuros

La forma de obtener un metal puro por reducción de sus compuestos depende del potencial estándar de reducción del metal. La tabla 13.2 resume los procesos de reducción de algunos metales. Por lo general, los principales procesos metalúrgicos que se utilizan en la actualidad constituyen la ***pirometalurgia***, *procesos que se llevan a cabo a temperaturas elevadas*. En estos procedimientos se logra la reducción por medios químicos o electrolíticos.

Reducción química

Un metal más electropositivo tiene un potencial estándar de reducción más negativo.

Es posible utilizar como agente reductor un metal más electropositivo que otro para separar este último a partir de sus compuestos a altas temperaturas:

$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$
$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$
$$Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow 2Cr(l) + Al_2O_3(s)$$
$$3Mn_3O_4(s) + 8Al(s) \longrightarrow 9Mn(l) + 4Al_2O_3(s)$$

En algunos casos, incluso el hidrógeno molecular se emplea como agente reductor, como en la preparación del tungsteno (que se utiliza en los filamentos de las bombillas) a partir del óxido de tungsteno(VI):

$$WO_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3H_2O(g)$$

Reducción electrolítica

La reducción electrolítica se aplica a los metales muy electropositivos, como sodio, magnesio y aluminio. Por lo general, el proceso se lleva a cabo con el óxido o el halogenuro del metal, anhidro y fundido:

$$2MO(l) \longrightarrow 2M \text{ (en el cátodo)} + O_2 \text{ (en el ánodo)}$$
$$2MCl(l) \longrightarrow 2M \text{ (en el cátodo)} + Cl_2 \text{ (en el ánodo)}$$

Los procedimientos específicos los describiremos más adelante.

La metalurgia del hierro

La extracción del hierro a partir de FeS_2 produce SO_2 y lluvia ácida.

El hierro existe en la corteza terrestre en muchos minerales diferentes, como pirita de hierro (FeS_2), siderita ($FeCO_3$), hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4, a menudo representada como $FeO \cdot Fe_2O_3$). De todos ellos, la hematita y la magnetita son especialmente útiles para la extracción del hierro. El proceso metalúrgico del hierro implica la reducción química de los minerales con carbón (en forma de coque) en un alto horno (figura 13.3). Por la parte alta del horno se introducen la mena concentrada de hierro, piedra caliza ($CaCO_3$) y coque. Se hace pasar una corriente de aire caliente desde la parte inferior del horno hacia arriba, de aquí el

nombre *alto horno*. El oxígeno gaseoso reacciona con el carbono del coque para formar principalmente monóxido de carbono y un poco de dióxido de carbono. Estas reacciones son muy exotérmicas, y a medida que se elevan los gases calientes CO y CO_2, reaccionan con los óxidos de hierro en diferentes zonas de temperatura, como se ilustra en la figura 13.3. Las etapas cruciales en la extracción del hierro son

$$3Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$$
$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$$
$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(l) + CO_2(g)$$

La piedra caliza se descompone en el horno como sigue:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

El $CaCO_3$ y otros compuestos que se utilizan para formar una mezcla que se funde junto con las impurezas de la mena para eliminarlas con mayor facilidad se denominan *fundente*.

El óxido de calcio reacciona con las impurezas del hierro, que son principalmente arena (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3):

$$CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$
$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow Ca(AlO_2)_2(l)$$

La mezcla de silicato de calcio y aluminato de calcio que se mantiene fundida a la temperatura del horno se conoce como *escoria*.

Conforme transcurre el tiempo, la mena desciende hacia la parte inferior del horno; para entonces, la mayor parte ha sido reducida a hierro. La temperatura de la parte baja del horno es superior al punto de fusión del hierro impuro, por lo que el hierro fundido que se encuentra en la parte baja del horno se puede drenar hacia un recipiente. Debido a que la escoria es menos densa, forma una capa sobre el hierro fundido y es posible separarla en ese momento, como se observa en la figura 13.3.

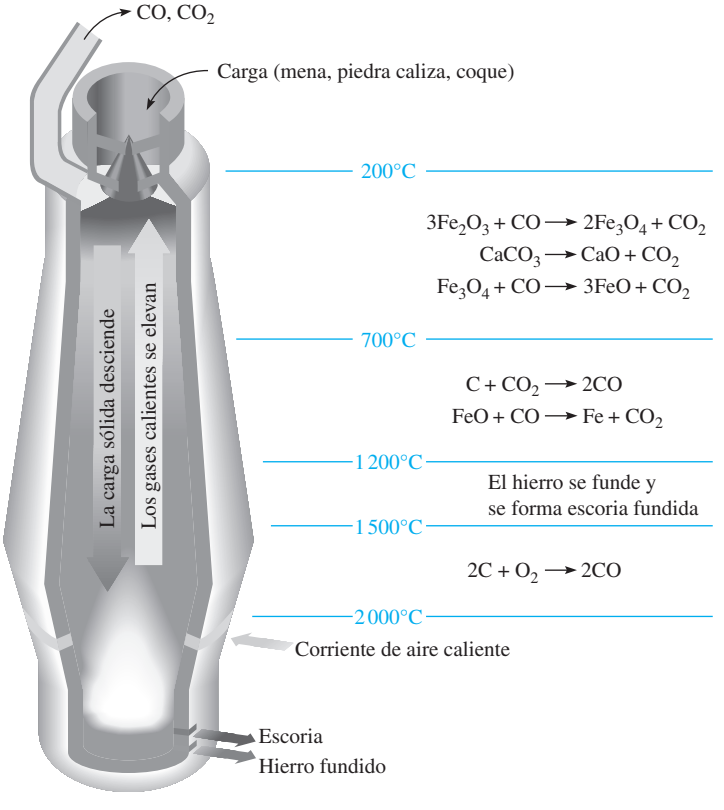


Figura 13.3 Alto horno. La mena de hierro, la piedra caliza y el coque se introducen en la parte superior del horno. El hierro se obtiene de la mena mediante la reducción con carbono.

El hierro que se extrae en esta forma contiene muchas impurezas y se denomina *hierro de fundición*; puede contener hasta 5% de carbono y un poco de silicio, fósforo, manganeso y azufre. Algunas de las impurezas provienen de los minerales de silicatos y fosfatos, en tanto que el carbono y el azufre provienen del coque. El hierro de fundición es granular y quebradizo. Tiene un punto de fusión relativamente bajo (unos 1 180°C), por lo que es moldeable; por esta razón, también se le conoce como *hierro fundido*.

Manufactura del acero

La manufactura del acero es una de las industrias metalúrgicas más importantes. En Estados Unidos, el consumo anual de acero está muy por encima de los 100 millones de toneladas. El acero es una aleación del hierro que contiene entre 0.03 y 1.4% de carbono, además de diversas cantidades de otros elementos. La amplia gama de propiedades mecánicas útiles asociadas con el acero se debe esencialmente a su composición química y al tratamiento térmico de un tipo particular de acero.

Mientras que la producción del hierro es un proceso de reducción (transformación de los óxidos de hierro en hierro metálico), la conversión de hierro en acero es un proceso de oxidación en el que las impurezas indeseables se separan del hierro mediante su reacción con oxígeno gaseoso. Uno de los numerosos métodos utilizados en la manufactura del acero es el *proceso básico con oxígeno*. En la actualidad este proceso es el medio más común para producir acero, como consecuencia de la facilidad de operación y los tiempos relativamente cortos (alrededor de 20 minutos) que se requieren para cada conversión en gran escala (cientos de toneladas).

En la figura 13.4 se muestra el proceso básico con oxígeno. El hierro fundido proveniente del alto horno se vierte en un recipiente cilíndrico que se encuentra en posición vertical. Entonces se introduce oxígeno gaseoso a presión sobre el metal fundido, a través de un tubo enfriado con agua. En estas condiciones, el manganeso, el fósforo, el silicio, así como el exceso de carbono reaccionan con el oxígeno para formar óxidos. Estos óxidos reaccionan con los fundentes apropiados (por ejemplo, CaO o SiO_2) para formar escoria. El tipo de fundente

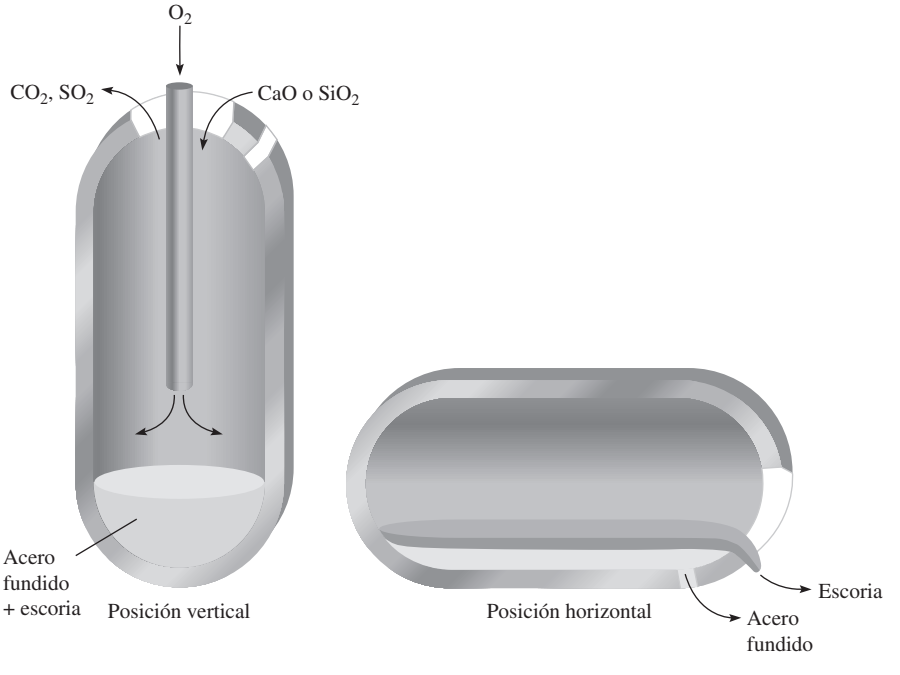


Figura 13.4 Proceso básico con oxígeno para la elaboración del acero. La capacidad de un contenedor típico es de 100 toneladas de hierro fundido.

Figura 13.5 Elaboración de acero.

seleccionado depende de la composición del hierro. Si las principales impurezas son silicio y fósforo, al hierro se le agrega un fundente básico como el CaO:

$$SiO_2(s) + CaO(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$
$$P_4O_{10}(l) + 6CaO(s) \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2(l)$$

Por otra parte, si la impureza predominante es el manganeso, se requiere un fundente ácido como el SiO_2 para formar la escoria:

$$MnO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow MnSiO_3(l)$$

Se toman muestras a intervalos del acero fundido. Cuando se ha alcanzado la mezcla deseada de carbono y otras impurezas, se hace girar el recipiente hasta una posición horizontal, de modo que se pueda decantar el acero (figura 13.5).

Las propiedades del acero no sólo dependen de su composición química, sino también de su tratamiento térmico. A altas temperaturas, el hierro y el carbono se combinan en el acero para formar el carburo de hierro, Fe_3C, llamado *cementita*:

$$3Fe(s) + C(s) \rightleftharpoons Fe_3C(s)$$

La reacción directa es endotérmica, por lo que se favorece la formación de cementita a altas temperaturas. Cuando se enfría en forma lenta el acero que contiene cementita, el equilibrio de la reacción anterior se invierte y el carbono se separa en forma de pequeñas partículas de grafito, las cuales imparten al acero un color gris. (A temperatura ambiente también se lleva a cabo la descomposición lenta de la cementita.) Si el acero se enfría de manera rápida, no se alcanza el equilibrio y el carbono permanece principalmente en forma de cementita, Fe_3C. El acero que contiene cementita es de color claro y es más duro y quebradizo que el que contiene grafito.

El proceso de calentamiento del acero a la temperatura apropiada por un tiempo corto y su posterior enfriamiento brusco proporcionan al acero ciertas propiedades mecánicas deseadas y se conoce como “templado”. De esta manera es posible modificar la proporción de carbono presente en forma de grafito y de cementita, dentro de límites muy amplios. En la tabla 13.3 se indica la composición, propiedades y usos de varios tipos de acero.

TABLA 13.3 Tipos de acero

	Composición (porcentaje en masa)*								
Tipo	**C**	**Mn**	**P**	**S**	**Si**	**Ni**	**Cr**	**Otros**	**Usos**
Plano	1.35	1.65	0.04	0.05	0.06	—	—	Cu (0.2-0.6)	Productos laminados, herramientas
Fuerza alta	0.25	1.65	0.04	0.05	0.15-0.9	0.4-1.0	0.3-1.3	Cu (0.01-0.08)	Construcción, turbinas de vapor
Inoxidable	0.03-1.2	1.0-10	0.04-0.06	0.03	1-3	1-22	4.0-27	—	Utensilios de cocina, hojas de afeitar

* Un número único indica la cantidad máxima de sustancia presente.

13.3 Teoría de las bandas de conductividad eléctrica

En el capítulo 9 estudiamos que la capacidad de los metales para conducir el calor y la electricidad se explica a partir de la teoría de orbitales moleculares. Para comprender mejor las propiedades de conductividad de los metales, es necesario aplicar los conocimientos de mecánica cuántica. El modelo que utilizaremos para estudiar el enlace metálico es la ***teoría de las bandas***, llamada así porque establece que *los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de "bandas" que se forman por el traslapo de orbitales moleculares*. También aplicaremos la teoría de las bandas a una clase de elementos que se denominan semiconductores.

Conductores

Los metales se caracterizan por su alta conductividad eléctrica. Considere, por ejemplo, el magnesio. La configuración electrónica del Mg es [Ne]$3s^2$, de manera que cada átomo tiene dos electrones de valencia en el orbital 3*s*. En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca unos de otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo de magnesio se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo que da como resultado el traslapo de orbitales. En el capítulo 8 vimos que, en términos de la teoría de orbitales moleculares, la interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace. Debido a que el número de átomos que existe, incluso en un pequeño trozo de magnesio, es muy grande (del orden de 10^{20} átomos), el número de orbitales moleculares que forman también es muy grande. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que quedan mejor descritos como una "banda" (figura 13.6). Los niveles energéticos *llenos* y tan parecidos constituyen la *banda de valencia*. La mitad superior de los niveles energéticos

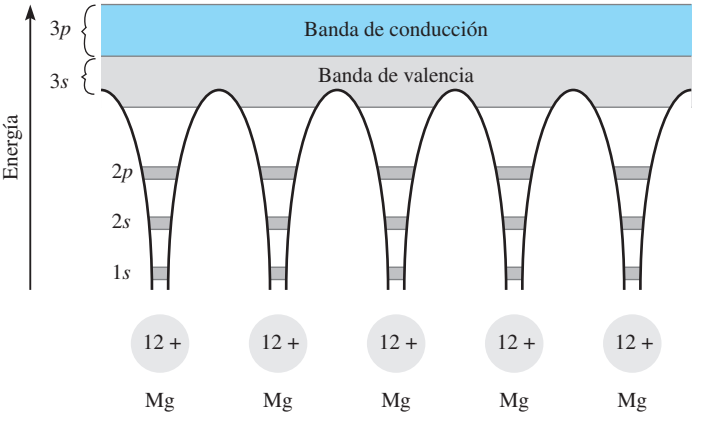


Figura 13.6 Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1*s*, 2*s* y 2*p* se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3*s* y 3*p* se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados. Los electrones en estos orbitales pueden viajar a través del metal, lo cual explica su conductividad eléctrica.

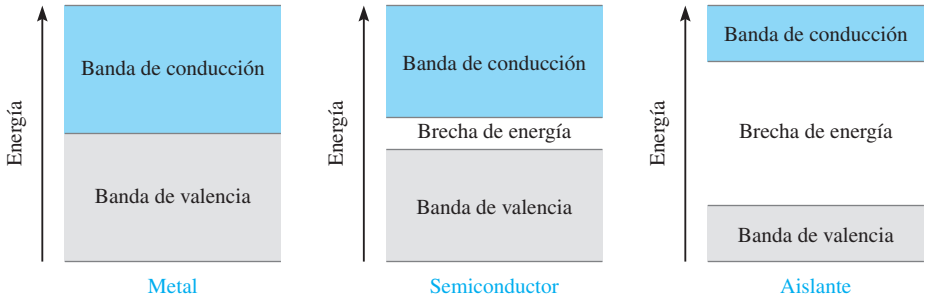


Figura 13.7 Comparación de las brechas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor y un aislante. En el metal, la brecha energética prácticamente no existe; en un semiconductor, la brecha energética es pequeña, y en un aislante la brecha de energía es muy amplia; por ende resulta difícil promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados y vacíos que se forman por el traslapo de los orbitales 3*p*. Este conjunto de niveles *vacíos* cercanos recibe el nombre de *banda de conducción*.

Podemos imaginar un cristal metálico como un conjunto de iones positivos inmerso en un mar de electrones de valencia deslocalizados. La gran fuerza de cohesión que resulta de la deslocalización es, en parte, responsable de la dureza que se manifiesta en la mayoría de los metales. Debido a que la banda de valencia y la banda de conducción son adyacentes entre sí, la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón de valencia a la banda de conducción es insignificante. Una vez aquí, el electrón puede desplazarse con libertad a través de todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones. Esta libertad de movimiento explica el hecho de que los metales sean buenos ***conductores***, es decir, que sean *capaces de conducir la corriente eléctrica*.

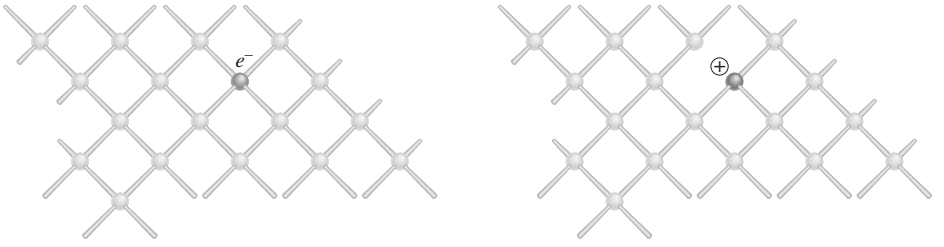
¿Por qué las sustancias como la madera o el vidrio no conducen la electricidad como lo hacen los metales? En la figura 13.7 se da una respuesta a esta pregunta. En esencia, la conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento y del estado de ocupación de las bandas de energía. En el caso del magnesio y de otros metales, las bandas de valencia son adyacentes a las bandas de conducción, y por tanto estos metales actúan fácilmente como conductores. Por otra parte, en la madera y el vidrio la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción es mucho mayor que en un metal. Como consecuencia, se requiere mucha mayor energía para excitar un electrón hacia la banda de conducción. La ausencia de esta energía impide la libre movilidad de los electrones. Por ello, el vidrio y la madera son ***aislantes***, *incapaces de conducir la electricidad.*

Semiconductores

Una gran cantidad de elementos son ***semiconductores***, es decir, *por lo general no son conductores, pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos.* Los elementos del grupo 4A, como el silicio y el germanio, son especialmente útiles para este propósito. El uso de los semiconductores en transistores y en celdas solares, por mencionar dos aplicaciones, ha revolucionado la industria electrónica durante las últimas décadas, lo que ha permitido la fabricación de equipo electrónico en miniatura.

La brecha energética entre las bandas llenas y las bandas vacías en estos sólidos es mucho menor que en el caso de los aislantes (vea la figura 13.7). Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. Observe que este comportamiento es opuesto al de los metales. La capacidad de un metal para conducir la electricidad *disminuye* al aumentar la temperatura, ya que, a mayores temperaturas, se acentúa la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones.

La capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad también se puede incrementar mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertas impurezas al elemento, proceso que se denomina *dopaje*. Consideremos lo que ocurre cuando se añaden trazas de boro o fósforo al silicio sólido. (Aproximadamente, sólo cinco de cada millón de átomos de silicio se



a) *b*)

Figura 13.8 *a*) Cristal de silicio dopado con fósforo. *b*) Cristal de silicio dopado con boro. Observe la formación de un centro negativo en *a*) y de un centro positivo en *b*).

sustituyen por átomos de B o P.) La estructura del silicio sólido es semejante a la del diamante; cada átomo de silicio está unido por enlaces covalentes a otros cuatro átomos de Si. El fósforo ($[Ne]3s^23p^3$) tiene un electrón de valencia más que el silicio ($[Ne]3s^23p^2$), de modo que sobra un electrón de valencia, después de que cuatro de ellos se utilizan para formar los cuatro enlaces covalentes con el silicio (figura 13.8). Es posible separar este electrón extra del átomo de fósforo mediante la aplicación de un voltaje a través del sólido. El electrón libre se puede mover a través de la estructura y funcionar como electrón de conducción. Las impurezas de este tipo se conocen como ***impurezas donadoras***, ya que *proporcionan electrones de conducción*. *Los sólidos que contienen impurezas donadoras* se llaman ***semiconductores tipo n***, donde *n* significa negativo (la carga del electrón "extra").

Si se añade boro al silicio ocurre el efecto contrario. Un átomo de boro tiene tres electrones de valencia ($1s^22s^22p^1$). Así, por cada átomo de boro en el cristal de silicio hay un *hueco* en un orbital de enlace. Es posible excitar un electrón de valencia de un átomo vecino de Si hacia este orbital vacío. El hueco generado en el átomo de Si puede llenarse con un electrón de otro átomo de Si vecino al primero, y así sucesivamente. De este modo, los electrones se pueden mover a través del cristal en una dirección, mientras que los huecos o "agujeros positivos" se mueven en la dirección opuesta, y el sólido se convierte en un conductor eléctrico. La*s impurezas que son deficientes en electrones se denominan* ***impurezas aceptoras***. Los semiconductores que *contienen impurezas aceptoras* reciben el nombre de ***semiconductores tipo p***, donde *p* significa positivo.

Tanto en los semiconductores de tipo *p* como en los de tipo *n* se reduce de manera efectiva la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, de modo que sólo se requiere una pequeña cantidad de energía para excitar los electrones. Por lo común, la conductividad de un semiconductor aumenta en un factor de más o menos 100 000 por la presencia de átomos como impurezas.

El crecimiento de la industria de los semiconductores desde los inicios de la década de 1960 ha sido verdaderamente notable. Hoy día, los semiconductores son componentes esenciales de casi cualquier equipo electrónico, desde un aparato de radio y un televisor hasta las calculadoras de bolsillo y las computadoras. Una de las principales ventajas de los dispositivos de estado sólido sobre los bulbos electrónicos al vacío es que los primeros se pueden construir en un solo circuito integrado ("chip") de silicio, no mayor que la sección transversal de la goma de un lápiz. Como consecuencia, es posible almacenar mucho más equipo en un espacio pequeño, un aspecto de particular importancia en los viajes espaciales así como en las minicalculadoras y microprocesadores (computadoras de un chip).

13.4 Tendencias periódicas de las propiedades metálicas

Los metales tienen apariencia lustrosa, son sólidos a temperatura ambiente (con excepción del mercurio), son buenos conductores del calor y de la electricidad, son maleables (se pueden aplanar hasta formar láminas delgadas) y dúctiles (se pueden extender en alambres). En la figura 13.9 se muestra la posición de los metales representativos y de los metales del grupo 2B en la tabla periódica. Como vimos en la figura 7.5, la electronegatividad de los elementos aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, y de abajo hacia arriba en un grupo.

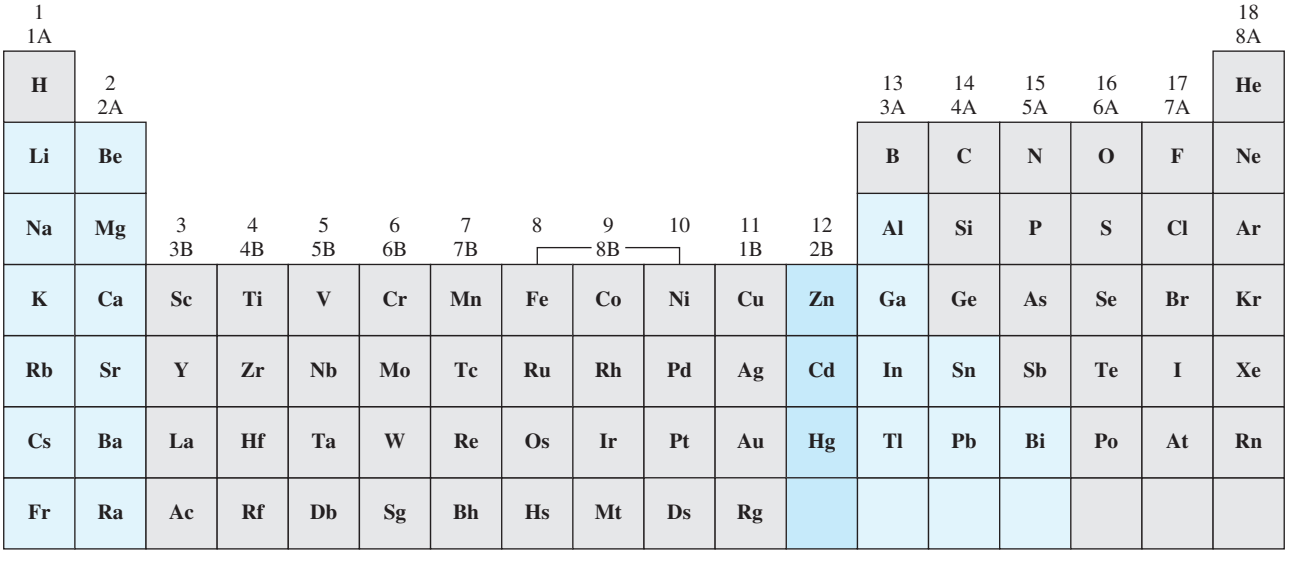


Figura 13.9 Metales representativos (color claro) y metales del grupo 2B (color oscuro) de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica.

El carácter metálico aumenta en direcciones exactamente opuestas, es decir, de derecha a izquierda a lo largo de un periodo y de arriba hacia abajo en un grupo. Debido a que los metales, en general, tienen electronegatividades bajas, tienden a formar cationes y casi siempre adquieren números de oxidación positivos en sus compuestos. Sin embargo, el berilio y el magnesio, del grupo 2A, los metales del grupo 3A y los que se encuentran a su derecha, también forman compuestos covalentes.

En las secciones siguientes estudiaremos la química de algunos metales seleccionados del grupo 1A (metales alcalinos), del grupo 2A (metales alcalinotérreos) y del grupo 3A (aluminio).

13.5 Metales alcalinos

Como grupo, los metales alcalinos (elementos del grupo 1A) son los elementos más electropositivos (o los menos electronegativos) que se conocen. Tienen muchas propiedades semejantes; algunas de ellas se indican en la tabla 13.4. A partir de sus configuraciones electrónicas, es de esperar que el número de oxidación de estos elementos en sus compuestos sea +1, ya que los cationes serían isoelectrónicos de los gases nobles. De hecho, esto es lo que ocurre.

TABLA 13.4 Propiedades de metales alcalinos

	Li	Na	K	Rb	Cs
Configuración electrónica de valencia	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Densidad (g/cm^3)	0.534	0.97	0.86	1.53	1.87
Punto de fusión (°C)	179	97.6	63	39	28
Punto de ebullición (°C)	1 317	892	770	688	678
Radio atómico (pm)	152	186	227	248	265
Radio iónico (pm)*	78	98	133	148	165
Energía de ionización (kJ/mol)	520	496	419	403	375
Electronegatividad	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
Potencial estándar de reducción (V)†	−3.05	−2.71	−2.93	−2.93	−2.92

* Se refiere al catión M^+, donde M denota un átomo de metal alcalino.
† La semirreacción $M^+(ac) + e^- \longrightarrow M(s)$.

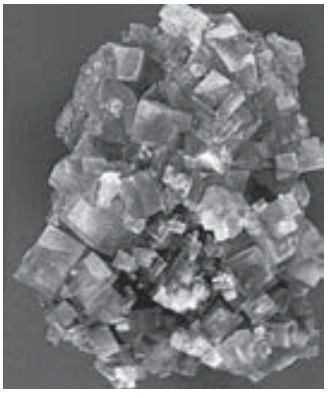


Figura 13.10 Halita (NaCl).

Los metales alcalinos tienen bajos puntos de fusión y son tan suaves que pueden cortarse con una navaja (vea la figura 6.14). Todos estos metales tienen estructuras cristalinas centradas en el cuerpo, con baja eficiencia de empaquetado, lo que explica sus bajas densidades entre los metales. De hecho, el litio es el metal más ligero que se conoce. Debido a su gran reactividad química, los metales alcalinos nunca se encuentran en la naturaleza en su forma elemental; se encuentran combinados con iones halogenuro, sulfato, carbonato y silicato. En esta sección describiremos la química de dos miembros del grupo 1A: sodio y potasio. La química del litio, el rubidio y el cesio es menos importante; todos los isótopos del francio, que es el último miembro del grupo, son radiactivos.

El sodio y el potasio se encuentran casi en la misma cantidad en la naturaleza. Se presentan en forma de minerales de silicatos como la albita ($NaAlSi_3O_8$) y la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$). Durante periodos muy prolongados (en la escala geológica), el viento y la lluvia descomponen los silicatos, convirtiendo los iones sodio y potasio en compuestos más solubles. Por último, la lluvia extrae estos compuestos del suelo y los transporta al mar. Sin embargo, cuando analizamos la composición del agua de mar encontramos que la proporción de concentraciones de sodio y potasio es aproximadamente de 28 a 1. La razón de esta distribución desigual obedece a que el potasio es esencial para el crecimiento de las plantas, en tanto que el sodio no lo es. Las plantas atrapan muchos de los iones potasio durante el trayecto, en tanto que los iones sodio quedan en libertad para viajar hacia el mar. Otros minerales que contienen sodio o potasio son la halita (NaCl), que se muestra en la figura 13.10, el salitre de Chile ($NaNO_3$) y la silvita (KCl). El cloruro de sodio también se obtiene de la sal de roca.

La forma más conveniente de obtener sodio metálico es por electrólisis de cloruro de sodio fundido, en la celda Downs. El punto de fusión del cloruro de sodio es bastante alto (801°C) y se requiere mucha energía para mantener grandes cantidades de la sustancia fundida. La adición de una sustancia apropiada, como $CaCl_2$, disminuye el punto de fusión hasta alrededor de 600°C, una temperatura más conveniente para el proceso electrolítico.

Recuerde que la reducción del Ca^{2+} es más difícil que la del Na^+.

El potasio metálico no se puede obtener fácilmente por electrólisis de KCl fundido porque es demasiado soluble en este último y no flota en la parte superior de la celda, por lo que no es posible recogerlo. Además, se evapora con facilidad a la temperatura de operación, por lo que crea condiciones peligrosas. En vez de esto, por lo general se obtiene por destilación de KCl fundido en presencia de vapor de sodio a 892°C. La reacción que se lleva a cabo a esta temperatura es

$$Na(g) + KCl(l) \rightleftharpoons NaCl(l) + K(g)$$

Observe que ésta es una reducción química más que electrolítica.

Esta reacción tal vez parezca extraña, ya que el potasio es un agente reductor más fuerte que el sodio (vea la tabla 13.4). Sin embargo, el potasio tiene un punto de ebullición menor (770°C) que el sodio (892°C), de modo que es más volátil a 892°C y destila con mayor facilidad. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la eliminación constante del vapor de potasio desplaza el equilibrio anterior de izquierda a derecha y asegura la recuperación de potasio metálico.

Tanto el sodio como el potasio son muy reactivos, pero el potasio es el más reactivo de los dos. Ambos reaccionan con el agua para formar los hidróxidos correspondientes. En presencia de una cantidad escasa de oxígeno, el sodio se quema formando óxido de sodio (Na_2O). Sin embargo, en presencia de un exceso de oxígeno se forma peróxido de sodio, el cual tiene un color amarillo pálido:

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$$

El peróxido de sodio reacciona con agua para formar una disolución alcalina y peróxido de hidrógeno:

$$Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2O_2(ac)$$

Igual que el sodio, el potasio forma el peróxido. Además, el potasio también forma el superóxido cuando se quema en el aire:

Figura 13.11 Equipo de respiración independiente.

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

Cuando el superóxido de potasio reacciona con agua, se desprende oxígeno gaseoso:

$$2KO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2KOH(ac) + O_2(g) + H_2O_2(ac)$$

Esta reacción se utiliza en equipos de respiración (figura 13.11). El aire exhalado contiene tanto humedad como dióxido de carbono. La humedad reacciona con el KO_2 del aparato para generar oxígeno gaseoso, como se mostró antes. Además, el KO_2 también reacciona con el CO_2 exhalado y produce más oxígeno gaseoso:

$$4KO_2(s) + 2CO_2(g) \longrightarrow 2K_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

De esta manera, la persona que está utilizando el equipo puede continuar respirando oxígeno sin exponerse a los humos tóxicos externos.

El sodio y el potasio metálicos se disuelven en amoniaco líquido y forman una hermosa disolución azul:

$$Na \xrightarrow{NH_3} Na^+ + e^-$$
$$K \xrightarrow{NH_3} K^+ + e^-$$

Tanto el catión como el electrón existen en forma solvatada; los electrones solvatados son responsables del color azul característico de dichas disoluciones. Las disoluciones metal-amoniaco son poderosos agentes reductores (porque contienen electrones libres) y son útiles en la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos. En fechas recientes se descubrió que en dichas disoluciones se forman los hasta entonces desconocidos aniones de los metales alcalinos, M^-. Esto significa que ¡una disolución amoniacal de un metal alcalino contiene pares iónicos como Na^+Na^- y K^+K^-! (Recuerde que en cada caso el catión metálico existe como ion complejo con un *éter corona*, que es un compuesto orgánico que tiene una gran afinidad por los cationes.) De hecho, estas "sales" son tan estables que es posible aislarlas en forma de cristales. Este descubrimiento es de gran interés teórico, ya que muestra con claridad que los metales alcalinos pueden tener un número de oxidación de -1, a pesar de que -1 no se encuentra en los compuestos comunes.

El sodio y el potasio son elementos esenciales para la materia viva. Los iones sodio y los iones potasio están presentes en los líquidos intracelulares y extracelulares, y son indispensables para el balance osmótico y las funciones enzimáticas. A continuación describiremos la preparación y los usos de algunos compuestos importantes de sodio y potasio.

Cloruro de sodio

La fuente, propiedades y usos del cloruro de sodio se estudiaron en el capítulo 7.

Carbonato de sodio

El carbonato de sodio es un importante compuesto (llamado sosa comercial) que se emplea en toda clase de procesos industriales, incluyendo el tratamiento de aguas y la fabricación de jabones, detergentes, medicamentos y aditivos para alimentos. En la actualidad, casi la mitad de todo el Na_2CO_3 producido se utiliza en la industria del vidrio. El carbonato de sodio ocupa el undécimo lugar entre los productos químicos elaborados en Estados Unidos (11 millones de toneladas en 2008). Durante muchos años el Na_2CO_3 se produjo por el proceso de Solvay,[1] en el cual primero se disuelve amoniaco en una disolución saturada de cloruro de sodio. El burbujeo de dióxido de carbono en la disolución produce la precipitación del bicarbonato de sodio de la siguiente manera:

$$NH_3(ac) + NaCl(ac) + H_2CO_3(ac) \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4Cl(ac)$$

Después, el bicarbonato de sodio se separa de la disolución y se calienta para producir el carbonato de sodio:

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

La última planta en usar el proceso de Solvay en Estados Unidos cerró en 1986.

Sin embargo, el creciente costo del amoniaco y los problemas de contaminación derivados de los subproductos estimularon a los químicos a buscar otras fuentes de carbonato de sodio. Una de ellas es a partir del mineral *trona* $[Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O]$, del cual se encontraron grandes depósitos en Wyoming. Cuando la trona se muele y se calienta, se descompone de la siguiente forma:

$$2Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow 5Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

El carbonato de sodio obtenido de esta forma se disuelve en agua, la disolución se filtra para eliminar las impurezas insolubles y el carbonato de sodio se cristaliza como $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Por último, el hidrato se calienta para obtener carbonato de sodio anhidro puro.

Hidróxido de sodio e hidróxido de potasio

Las propiedades del hidróxido de sodio y del hidróxido de potasio son muy similares. Estos hidróxidos se preparan por electrólisis de las disoluciones acuosas de NaCl y KCl; ambos hidróxidos son bases fuertes y muy solubles en agua. El hidróxido de sodio se utiliza en la fabricación de jabón y de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. El hidróxido de potasio se utiliza como electrólito en algunos acumuladores, y el hidróxido de potasio acuoso se utiliza para eliminar el dióxido de carbono y el dióxido de azufre del aire.

Nitrato de sodio y nitrato de potasio

En Chile se encuentran grandes depósitos de nitrato de sodio (*salitre de Chile*). Aproximadamente a 500°C se descompone con desprendimiento de oxígeno:

$$2NaNO_3(s) \longrightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)$$

La "reacción" inicial en la preparación del nitrato de potasio (*salitre*) es:

$$KCl(ac) + NaNO_3(ac) \longrightarrow KNO_3(ac) + NaCl(ac)$$

[1] Ernest Solvay (1838-1922). Químico belga. La principal contribución de Solvay a la industria química fue el desarrollo del proceso de producción de carbonato de sodio, que ahora lleva su nombre.

Este proceso se lleva a cabo a una temperatura ligeramente inferior a 100°C. Debido a que el KNO_3 es la sal menos soluble a temperatura ambiente, se separa de la disolución por cristalización fraccionada. Igual que el $NaNO_3$, el KNO_3 se descompone cuando se calienta.

La pólvora está constituida por nitrato de potasio, carbón de madera y azufre, aproximadamente en proporción de 6:1:1 en masa. Cuando la pólvora se calienta, la reacción que se lleva a cabo es:

$$2KNO_3(s) + S(l) + 3C(s) \longrightarrow K_2S(s) + N_2(g) + 3CO_2(g)$$

La violenta formación de gases expansivos calientes causa una explosión.

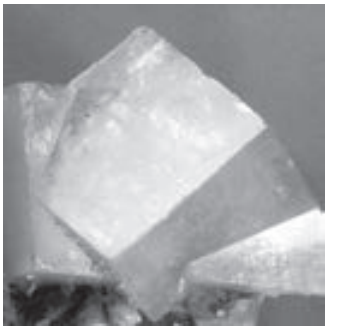


Figura 13.12 Dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

13.6 Metales alcalinotérreos

Los metales alcalinotérreos son un poco menos electropositivos y menos reactivos que los metales alcalinos. A excepción del primer miembro de la familia, el berilio, que en algunos aspectos se parece al aluminio (un metal del grupo 3A), los metales alcalinotérreos tienen propiedades químicas semejantes. Debido a que los iones M^{2+} adquieren la configuración electrónica estable del gas noble que les precede, el número de oxidación de los metales alcalinotérreos en las formas combinadas, casi siempre es +2. En la tabla 13.5 se enumeran algunas propiedades comunes de estos metales, pero no se incluye el elemento radio, ya que todos sus isótopos son radiactivos y resulta difícil y costoso estudiar la química de este elemento del grupo 2A.

Magnesio

El magnesio (vea la figura 6.15) es el sexto elemento en abundancia en la corteza terrestre (alrededor de 2.5% en masa). Entre las principales menas de magnesio están la brucita, $Mg(OH)_2$; la dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (figura 13.12), y la epsomita, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. El agua de mar es una buena fuente de magnesio; hay casi 1.3 g de magnesio en cada kilogramo de agua de mar. Como en el caso de la mayoría de los metales alcalinos y alcalinotérreos, el magnesio metálico se obtiene por electrólisis de su cloruro fundido, $MgCl_2$ (obtenido del agua de mar).

TABLA 13.5 Propiedades de los metales alcalinotérreos

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Configuración electrónica de valencia	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Densidad (g/cm^3)	1.86	1.74	1.55	2.6	3.5
Punto de fusión (°C)	1 280	650	838	770	714
Punto de ebullición (°C)	2 770	1 107	1 484	1 380	1 640
Radio atómico (pm)	112	160	197	215	222
Radio iónico (pm)*	34	78	106	127	143
Primera y segunda energías	899	738	590	548	502
De ionización (kJ/mol)	1 757	1 450	1 145	1 058	958
Electronegatividad	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
Potencial estándar de reducción (V)†	−1.85	−2.37	−2.87	−2.89	−2.90

* Se refiere al catión M^{2+}, donde M denota un átomo de metal alcalinotérreo.
† La semirreacción $M^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow M(s)$.

La química del magnesio es intermedia entre la del berilio y la de los elementos más pesados del grupo 2A. El magnesio no reacciona con agua fría pero reacciona lentamente con vapor de agua:

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

Arde en el aire, con mucho brillo, para producir óxido de magnesio y nitruro de magnesio (vea la figura 4.9):

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$
$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Esta propiedad hace que el magnesio (en forma de finas láminas o fibras) se utilice en los focos para fotografía, así como en las luces de Bengala.

El óxido de magnesio reacciona en forma muy lenta con el agua para formar hidróxido de magnesio, una suspensión sólida blanca, denominada *leche de magnesia* que se utiliza para el tratamiento de la indigestión ácida:

$$MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

El magnesio es un metal alcalinotérreo típico, ya que su hidróxido es una base fuerte. [El único hidróxido alcalinotérreo que no es una base fuerte es el $Be(OH)_2$, que es anfótero.]

Los principales usos del magnesio se dan en las aleaciones estructurales ligeras, en la protección catódica, en síntesis orgánica y en las baterías. El magnesio es esencial para la vida vegetal y animal, y los iones Mg^{2+} no son tóxicos. Se calcula que, en promedio, un adulto ingiere 0.3 g de magnesio al día. El magnesio desempeña diversas funciones biológicas importantes. Está presente en los líquidos intracelulares y extracelulares. Los iones magnesio son esenciales para el funcionamiento correcto de un gran número de enzimas. El magnesio también está presente en el pigmento verde de las plantas, la clorofila, cuya participación en la fotosíntesis es muy importante.

Calcio

La corteza terrestre contiene alrededor de 3.4% en masa de calcio (vea la figura 6.15). El calcio se encuentra en forma de $CaCO_3$ en la piedra caliza, la calcita, la greda y el mármol; en la dolomita como $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (figura 13.12); en el yeso como $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, y en la fluorita como CaF_2 (figura 13.13). La mejor forma de preparar calcio metálico es por electrólisis de cloruro de calcio fundido ($CaCl_2$).

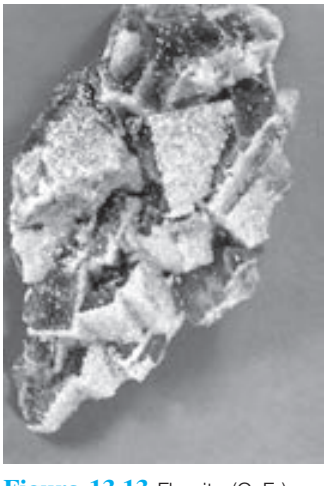


Figura 13.13 Fluorita (CaF_2).

Al descender en el grupo 2A desde el berilio hasta el bario, se observa aumento de las propiedades metálicas. A diferencia del berilio y el magnesio, el calcio (igual que el estroncio y el bario) reacciona con agua fría para producir el hidróxido correspondiente, aunque la velocidad de la reacción es mucho menor que la de los metales alcalinos (vea la figura 4.14):

$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

El hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$] se conoce comúnmente como cal apagada o cal hidratada.

La cal (CaO), que también se denomina cal viva, es uno de los materiales más antiguos conocidos por la humanidad. La cal viva se produce por la descomposición térmica del carbonato de calcio:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

en tanto que la cal apagada se produce por la reacción entre la cal viva y el agua:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac)$$

La cal viva se utiliza en metalurgia y para eliminar SO_2 cuando se queman combustibles fósiles. La cal apagada se utiliza para el tratamiento de aguas.

Durante muchos años, los granjeros han utilizado la cal para reducir la acidez del suelo destinado a los cultivos (un proceso denominado *encalado*). En la actualidad también se utiliza la cal para tratar los lagos afectados por la lluvia ácida.

El calcio metálico tiene usos muy limitados. Se utiliza principalmente como agente en aleaciones con metales como el aluminio y el cobre y en la preparación de berilio metálico a partir de sus compuestos. También se utiliza como agente deshidratante de disolventes orgánicos.

El calcio es un elemento esencial para la materia viva. Es el componente principal de huesos y dientes; el ion calcio está presente en una compleja sal fosfatada, la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Una función característica de los iones Ca^{2+} en los sistemas vivos es la activación de diversos procesos metabólicos. El calcio es vital en la acción del corazón, la coagulación sanguínea, la contracción muscular y en la transmisión de los impulsos nerviosos.

Figura 13.14 Corindón (Al_2O_3).

13.7 Aluminio

El aluminio (vea la figura 6.16) es el metal más abundante y ocupa el tercer lugar en abundancia como elemento de la corteza terrestre (7.5% en masa). No se encuentra en forma elemental en la naturaleza; su principal mena es la bauxita ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Otros minerales que contienen aluminio son la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$), el berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), la criolita (Na_3AlF_6) y el corindón (Al_2O_3) (figura 13.14).

En general, el aluminio se prepara a partir de la bauxita, que con frecuencia se encuentra contaminada con sílice (SiO_2), óxidos de hierro y óxido de titanio(IV). Primero se calienta el mineral en una disolución de hidróxido de sodio para convertir la sílice en silicatos solubles:

$$SiO_2(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow SiO_3^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Al mismo tiempo, el óxido de aluminio se convierte en el ion aluminato (AlO_2^-):

$$Al_2O_3(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow 2AlO_2^-(ac) + H_2O(l)$$

Este tratamiento no afecta al óxido de hierro ni al óxido de titanio, los cuales se filtran. A continuación, la disolución se trata con ácido para precipitar el hidróxido de aluminio insoluble:

$$AlO_2^-(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$$

Después de la filtración, el hidróxido de aluminio se calienta para obtener óxido de aluminio:

$$2Al(OH)_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$

El óxido de aluminio anhidro, o *corindón*, se reduce hasta aluminio mediante el *proceso de Hall*.[2] En la figura 13.15 se muestra una celda electrolítica de Hall, que contiene una serie de ánodos de carbono. El cátodo también es de carbono y constituye el recubrimiento interno de la celda. La clave del proceso de Hall estriba en el uso de la criolita, Na_3AlF_6 (p.f. 1 000°C)

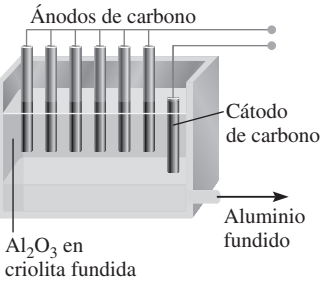


Figura 13.15 Producción electrolítica de aluminio según el proceso de Hall.

La criolita fundida proporciona un buen medio de conducción para la electrólisis.

[2] Charles Martin Hall (1863-1914). Inventor estadounidense. Cuando Hall estudiaba la licenciatura en Oberlin College, se propuso encontrar una forma barata de extraer aluminio. Poco tiempo después de su graduación, cuando sólo tenía 22 años, Hall logró obtener aluminio a partir de óxido de aluminio, en su traspatio. Sorprendentemente casi al mismo tiempo, en Francia, Paul Héroult, otro inventor de 22 años, realizó el mismo descubrimiento, en un laboratorio con características semejantes.

como disolvente del óxido de aluminio (p.f. 2 045°C). La mezcla se somete a electrólisis para producir aluminio y oxígeno gaseoso:

$$\begin{aligned} &\text{Ánodo (oxidación):} && 3[2O^{2-} \longrightarrow O_2(g) + 4e^-] \\ &\text{Cátodo (reducción):} && 4[Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al(l)] \\ &\text{Reacción global:} && 2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al(l) + 3O_2(g) \end{aligned}$$

El oxígeno gaseoso reacciona con los ánodos de carbono (a temperaturas elevadas) para formar monóxido de carbono, que se libera como gas. El aluminio metálico líquido (p.f. 660.2°C) cae al fondo del recipiente, de donde se drena poco a poco durante el procedimiento.

El aluminio es uno de los metales más versátiles que se conocen. Tiene una baja densidad (2.7 g/cm^3) y una alta resistencia a la tensión (es decir, puede estirarse o alargarse). El aluminio es maleable, puede formar láminas muy delgadas y es un excelente conductor de la electricidad. Su conductividad es alrededor de 65% de la del cobre. Sin embargo, debido a que el aluminio es más barato y más ligero que el cobre, es muy utilizado en las líneas de transmisión de alto voltaje. A pesar de que su uso más importante es en la construcción de aeronaves, el metal puro es demasiado suave y débil para soportar deformaciones fuertes. Sus propiedades mecánicas se mejoran en forma considerable en una aleación con pequeñas cantidades de metales como cobre, magnesio, manganeso o silicio. El aluminio no forma parte de los sistemas vivos y casi siempre se le considera inofensivo.

Al desplazarse de izquierda a derecha en la tabla periódica, a lo largo de un periodo, se observa una disminución gradual en las propiedades metálicas. Así, a pesar de que el aluminio se considera un metal activo, no reacciona con agua como lo hacen el sodio y el calcio. El aluminio reacciona con ácido clorhídrico y con bases fuertes como sigue:

$$2Al(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2(g)$$
$$2Al(s) + 2NaOH(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaAlO_2(ac) + 3H_2(g)$$

El aluminio forma rápidamente el óxido Al_2O_3 cuando se expone al aire:

$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

Una película de este óxido se queda fuertemente adherida al aluminio metálico, lo protege de la corrosión y explica, en cierta forma, la inesperada poca reactividad del aluminio.

El óxido de aluminio tiene una entalpía de formación exotérmica muy elevada ($\Delta H_f^\circ \nabla$ −1 670 kJ/mol). Esta propiedad hace que el aluminio se utilice como propelente sólido para cohetes como los de algunos transbordadores espaciales. Cuando se enciende una mezcla de aluminio y perclorato de amonio (NH_4ClO_4), el aluminio se oxida hasta Al_2O_3 y el calor liberado en la reacción provoca una violenta expansión de los gases formados. Esta acción hace que el cohete se eleve.

La gran afinidad del aluminio por el oxígeno se manifiesta en forma clara en la reacción del polvo de aluminio con una gran variedad de óxidos metálicos, en particular los óxidos de los metales de transición, para producir los metales correspondientes. Una reacción común es

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(l) \qquad \Delta H^\circ = -822.8 \text{ kJ/mol}$$

que puede provocar una temperatura cercana a los 3 000°C. Esta reacción, que se utiliza en la soldadura del acero y del hierro, recibe el nombre de *reacción termita* (figura 13.16).

El cloruro de aluminio existe como un dímero:

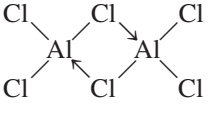


Figura 13.16 La temperatura de una reacción termita puede alcanzar casi 3 000°C.

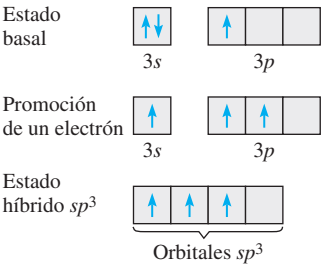


Figura 13.17 Hibridación sp^3 de un átomo de Al en Al_2Cl_6. Cada átomo de Al tiene un orbital híbrido sp^3 vacío que puede aceptar un par libre proveniente del átomo de Cl del puente.

Cada uno de los átomos de cloro del puente forma un enlace covalente normal y un enlace covalente coordinado (indicado mediante →) con dos átomos de aluminio. Se supone que cada átomo de aluminio tiene una hibridación sp^3, de modo que el orbital híbrido sp^3 vacío puede aceptar un par electrónico libre del átomo de cloro (figura 13.17). El cloruro de aluminio se hidroliza de la siguiente manera:

$$AlCl_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 3HCl(ac)$$

El hidróxido de aluminio, igual que el $Be(OH)_2$, es anfótero:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(l)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac)$$

En contraste con los hidruros de boro, que conforman una serie bien definida de compuestos, el hidruro de aluminio es un polímero en el que cada átomo de aluminio está rodeado en forma octaédrica por puentes de átomos de hidrógeno (figura 13.18).

En 2002, los químicos prepararon el primer miembro de los hidruros de aluminio (Al_2H_6), el cual posee puentes de átomos de H como el diborano, B_2H_6.

Cuando se evapora lentamente una mezcla de disoluciones acuosas de sulfato de aluminio y sulfato de potasio, se forman cristales de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Se forman cristales semejantes si se sustituye el K^+ por Na^+ o NH_4^+ y el Al^{3+} por Cr^{3+} o Fe^{3+}. Estos compuestos se llaman *alumbres* y tienen la fórmula general:

$$M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \qquad M^+: K^+, Na^+, NH_4^+$$
$$M^{3+}: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$$

Los alumbres son ejemplos de sales dobles, es decir, sales que contienen dos cationes diferentes.

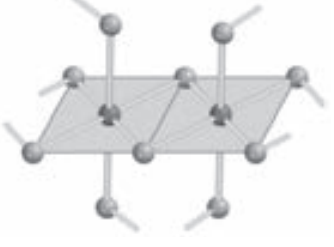


Figura 13.18 Estructura del hidruro de aluminio. Observe que este compuesto es un polímero. Cada átomo de Al está rodeado octaédricamente por seis puentes de átomos de H.

QUÍMICA *en acción*

Reciclamiento de aluminio

En 1960, las latas de aluminio para refrescos eran prácticamente desconocidas; sin embargo, a inicios de la década de 1970 se utilizaron más de 1 300 millones de libras (580 000 toneladas) de aluminio para fabricar estos contenedores. La razón de la popularidad del aluminio en la industria de los alimentos es que se trata de un elemento no tóxico, inodoro, insípido y ligero. Además, es un buen conductor térmico, así el fluido en el interior del contenedor puede enfriarse con rapidez.

No obstante, el tremendo incremento en la demanda de aluminio tiene un gran inconveniente. En Estados Unidos, anualmente se desechan más de 3 000 millones de libras

Izquierda: recolección de latas de aluminio para reciclarlas. Derecha: fundición y purificación del aluminio reciclado.

Resumen de conceptos

1. Según sus reactividades, los metales se presentan en la naturaleza en estado libre o combinado.
2. La recuperación de un metal a partir de su mena es un proceso que consta de tres pasos. Primero, se debe preparar la mena. Después, el metal se separa, por lo general, mediante un proceso de reducción y por último se purifica.
3. Los métodos que se utilizan comúnmente para purificar los metales son la destilación, la electrólisis y la refinación por zonas.
4. Los enlaces metálicos se pueden concebir como la fuerza entre los iones positivos inmersos en un mar de electrones. En términos de la teoría de las bandas, los orbitales atómicos se fusionan para formar bandas de energía. Una sustancia es conductora cuando los electrones se pueden promover fácilmente a la banda de conducción, donde son libres para moverse a través de la sustancia.
5. En los aislantes, la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es tan grande que los electrones no se pueden promover a la banda de conducción. En los semiconductores, los electrones pueden cruzar la brecha de energía a temperaturas más altas, y por tanto la conductividad se incrementa con el aumento en la temperatura a medida que más electrones pueden alcanzar la banda de conducción.
6. Los semiconductores del tipo *n* contienen impurezas donadoras y electrones extra. Los semiconductores de tipo *p* contienen impurezas aceptoras y "agujeros positivos".
7. Los metales alcalinos son los más reactivos de todos los elementos metálicos. Tienen un número de oxidación +1 en sus compuestos. En condiciones especiales, algunos de ellos también forman iones mononegativos.
8. Los metales alcalinotérreos son un poco menos reactivos que los metales alcalinos. Casi siempre tienen un número de

(1 340 000 toneladas) de latas y láminas de metal, las cuales cubren las zonas rurales y tapan los rellenos sanitarios. La mejor solución para este problema ambiental, y la forma de impedir el rápido agotamiento de un recurso limitado, es el reciclamiento.

¿Cuáles son los beneficios económicos del reciclamiento del aluminio? Si se compara la energía consumida en la producción de aluminio a partir de la bauxita con la que se consume cuando se recicla el aluminio, se tiene que la reacción para el proceso de Hall se puede representar como

$$Al_2O_3\ (\text{en criolita fundida}) + 3C(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

Para la cual $\Delta H^\circ = 1\,340$ kJ/mol y $\Delta S^\circ = 586$ J/K · mol. A 1 000°C, que es la temperatura del proceso, el cambio de la energía libre estándar de la reacción está dada por

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 1\,340\ \text{kJ/mol} - (1\,273\ \text{K})\left(\frac{586\ \text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)\left(\frac{1\ \text{kJ}}{1\,000\ \text{J}}\right) \\ &= 594\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Por otra parte, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$; por tanto, la cantidad de energía eléctrica para producir 1 mol de Al a partir de la bauxita es de 594 kJ/2, o 297 kJ.

El reciclamiento del aluminio sólo requiere la suficiente energía para calentar el metal hasta su punto de fusión (660°C) más el calor de fusión (10.7 kJ/mol). El cambio de calor para que 1 mol de aluminio se caliente de 25°C a 660°C es

$$\begin{aligned}\text{insumo de calor} &= \mathcal{M}s\Delta t \\ &= (27.0\ \text{g})(0.900\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(660 - 25)^\circ\text{C} \\ &= 15.4\ \text{kJ}\end{aligned}$$

donde $\mathcal{M}$ es la masa molar, s es el calor específico del Al y Δt es el cambio de temperatura. Así, la energía total necesaria para reciclar un mol de Al está dada por

$$\begin{aligned}\text{energía total} &= 15.4\ \text{kJ} + 10.7\ \text{kJ} \\ &= 26.1\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Para comparar los requisitos de energía de los dos métodos se escribe

$$\begin{aligned}\frac{\text{energía necesaria para reciclar 1 mol de Al}}{\text{energía necesaria para producir 1 mol de Al mediante electrólisis}} &= \frac{26.1\ \text{kJ}}{297\ \text{kJ}} \times 100\% \\ &= 8.8\%\end{aligned}$$

Así, al reciclar las latas de aluminio se está ahorrando aproximadamente 91% de la energía requerida para extraer el metal de la bauxita. Gracias al reciclamiento de la mayoría de las latas de aluminio desechadas, cada año se ahorran 20 000 millones de kilowatts-hora de electricidad: cerca de 1% de la energía eléctrica que se utiliza cada año en Estados Unidos (watt es la unidad de energía, 1 watt = 1 joule por segundo).

oxidación de +2 en sus compuestos. Las propiedades de los metales alcalinotérreos se vuelven cada vez más metálicas a medida que se desciende en su grupo periódico.

9. El aluminio no reacciona con agua debido a la formación de un óxido protector; su hidróxido es anfótero.

Términos básicos

Aislantes, p. 423
Aleación, p. 416
Amalgama, p. 417
Conductores, p. 423
Ferromagnéticos, p. 417
Impurezas aceptoras, p. 424
Impurezas donadoras, p. 424
Mena, p. 416
Metalurgia, p. 416
Mineral, p. 416
Pirometalurgia, p. 418
Semiconductor tipo *n*, p. 424
Semiconductor tipo *p*, p. 424
Semiconductores, p. 423
Teoría de las bandas, p. 422

Desarrollo de competencias

Abundancia de los metales

Preguntas de repaso

13.1 Defina mineral, mena y metalurgia.

13.2 Mencione tres metales que generalmente se encuentran en la naturaleza sin combinar y tres metales que siempre se encuentran en estado combinado.

13.3 Escriba las fórmulas químicas de los siguientes minerales: *a*) calcita, *b*) dolomita, *c*) fluorita, *d*) halita, *e*) corindón, *f*) magnetita, *g*) berilo, *h*) galena, *i*) epsomita, *j*) anhidrita.

13.4 Nombre los siguientes minerales: *a*) $MgCO_3$, *b*) Na_3AlF_6, *c*) Al_2O_3, *d*) Ag_2S, *e*) HgS, *f*) ZnS, *g*) $SrSO_4$, *h*) $PbCO_3$, *i*) MnO_2, *j*) TiO_2.

Procesos metalúrgicos

Preguntas de repaso

13.5 Describa las principales etapas en la preparación de una mena.

13.6 ¿Qué significa calcinar, en metalurgia? ¿Por qué el calcinado o tostación es una causa importante de la contaminación del aire y de la lluvia ácida?

13.7 Describa con ejemplos los procesos de reducción química y reducción electrolítica utilizados en la producción de metales.

13.8 Describa las etapas principales en la purificación de los metales.

13.9 Describa la extracción del hierro en un alto horno.

13.10 Analice brevemente el proceso de manufactura del acero.

Problemas

13.11 En el proceso de Mond para la purificación de níquel, se pasa CO sobre níquel metálico para formar $Ni(CO)_4$:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 80°C, sabiendo que la energía libre de formación estándar del $CO(g)$ y del $Ni(CO)_4(g)$ son -137.3 kJ/mol y -587.4 kJ/mol, respectivamente. (Suponga que ΔG_f° es independiente de la temperatura.)

13.12 El cobre se purifica por electrólisis. Se utiliza un ánodo de 5.00 kg en una celda en la que la corriente es de 37.8 A. ¿Durante cuánto tiempo (en horas) debe pasarse la corriente para disolver este ánodo y electrodepositarlo en el cátodo?

13.13 Considere el procedimiento electrolítico para la purificación del cobre. Suponga que una muestra de cobre contiene las siguientes impurezas: Fe, Ag, Zn, Au, Co, Pt y Pb. ¿Cuáles de los metales se oxidarán y se disolverán en la disolución y cuáles permanecerán intactos y simplemente formarán los lodos que se acumulan en el fondo de la celda?

13.14 ¿Cómo se puede obtener zinc a partir de la esfalerita (ZnS)?

Teoría de las bandas de conductividad eléctrica

Preguntas de repaso

13.15 Defina los siguientes términos: conductor, aislante, elementos semiconductores, impurezas donadoras, impurezas aceptoras, semiconductores tipo *n*, semiconductores tipo *p*.

13.16 Analice brevemente la naturaleza del enlace en los metales, en los aislantes y en los elementos semiconductores.

13.17 Describa las características generales de los semiconductores tipo *n* y tipo *p*.

13.18 Diga si el silicio formará un semiconductor tipo *n* o tipo *p* con los siguientes elementos: Ga, Sb, Al, As.

Metales alcalinos

Preguntas de repaso

13.19 ¿Cómo se prepara comercialmente el sodio?

13.20 ¿Por qué en general el potasio no se prepara por electrólisis de alguna de sus sales?

13.21 Describa los usos de los siguientes compuestos: NaCl, Na_2CO_3, NaOH, KOH, KO_2.

13.22 ¿En qué condiciones forman el sodio y el potasio los iones Na^- y K^-?

Problemas

13.23 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

a) $K(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

b) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

c) $Na(s) + O_2(g) \longrightarrow$

d) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow$

13.24 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: *a*) el sodio reacciona con agua; *b*) una disolución acuosa de NaOH reacciona con CO_2; *c*) el Na_2CO_3 sólido reacciona con una disolución de HCl; *d*) el $NaHCO_3$ sólido reacciona con una disolución de HCl; *e*) se calienta $NaHCO_3$ sólido; *f*) se calienta Na_2CO_3 sólido.

13.25 Es factible utilizar el hidruro de sodio (NaH) como agente secante para muchos disolventes orgánicos. Explique cómo funciona.

13.26 Calcule el volumen de CO_2 a 10.0°C y 746 mmHg de presión que se obtiene al tratar 25.0 g de Na_2CO_3 con un exceso de ácido clorhídrico.

Metales alcalinotérreos

Preguntas de repaso

13.27 Diga cuáles son las menas comunes de magnesio y de calcio.

13.28 ¿Cómo se obtienen comercialmente el magnesio y el calcio?

Problemas

13.29 A partir de los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule los valores de $\Delta H°$ para las siguientes descomposiciones:

a) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

b) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

¿Cuál de los dos compuestos se descompone más fácilmente con el calor?

13.30 Describa la preparación de óxido de magnesio a partir de magnesio y ácido nítrico concentrado. [*Sugerencia:* Primero convierta el Mg en $Mg(NO_3)_2$. A continuación se puede obtener MgO por calentamiento de $Mg(NO_3)_2$.]

13.31 Describa dos formas de preparación del cloruro de magnesio.

13.32 El valor de la segunda energía de ionización del magnesio es sólo aproximadamente el doble de la primera, pero la tercera energía de ionización es 10 veces mayor que la primera. ¿Por qué se necesita tanta energía para quitar el tercer electrón?

Aluminio

Preguntas de repaso

13.33 Describa el proceso de Hall para la preparación de aluminio.

13.34 ¿Qué propiedad hace que el aluminio sea inerte?

Problemas

13.35 Antes de que Hall inventara su proceso electrolítico, el aluminio se obtenía por reducción de su cloruro con un metal activo. ¿Qué metales se pueden utilizar para la obtención de aluminio en esta forma?

13.36 En el proceso de Hall, ¿cuántas horas tardarán en depositarse 664 g de Al con una corriente de 32.6 A?

13.37 El aluminio forma los iones complejos $AlCl_4^-$ y AlF_6^{3-}. Describa las estructuras de estos iones. No se forma $AlCl_6^{3-}$. ¿Por qué? (*Sugerencia:* Considere los tamaños relativos de los iones Al^{3+}, F^- y Cl^-.)

13.38 La reacción global para la producción electrolítica del aluminio mediante el proceso de Hall se representa como

$$Al_2O_3(s) + 3C(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

A 1 000°C, el cambio de energía libre estándar de este proceso es 594 kJ/mol. *a*) Calcule el voltaje mínimo que se requiere para producir 1 mol de aluminio a esta temperatura. *b*) Si el voltaje real que se aplica es exactamente igual al triple del valor ideal, calcule la energía que se requiere para producir 1.00 kg del metal.

13.39 En disolución básica, el aluminio metálico es un agente reductor fuerte, ya que se oxida a AlO_2^-. Escriba las ecuaciones balanceadas para la reacción del Al, en disolución básica, en los siguientes casos: *a*) con $NaNO_3$ para formar amoniaco; *b*) con agua, para formar hidrógeno; *c*) con Na_2SnO_3 para formar estaño metálico.

13.40 Escriba una ecuación balanceada para la descomposición térmica del nitrato de aluminio para formar óxido de aluminio, dióxido de nitrógeno y oxígeno gaseoso.

Química orgánica

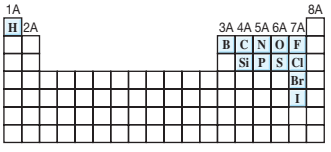
Una planta química. Muchos compuestos orgánicos pequeños conforman la base de las multimillonarias industrias farmacéutica y de polímeros. Los modelos moleculares muestran el ácido acético, benceno, etileno, formaldehído y metanol.

14

14.1 Clases de compuestos orgánicos

Recuerde que la unión de átomos parecidos se denomina concatenación.

El carbono puede constituir más compuestos que ningún otro elemento, porque los átomos de carbono tienen la capacidad de formar enlaces carbono-carbono sencillos, dobles y triples, y también de unirse entre sí formando cadenas o estructuras cíclicas. *La rama de la química que estudia los compuestos del carbono* es la ***química orgánica***.



Elementos comunes en los compuestos orgánicos.

Las clases de compuestos orgánicos se distinguen de acuerdo con los grupos funcionales que contienen. Un ***grupo funcional*** es *un grupo de átomos responsable del comportamiento químico de la molécula que lo contiene*. Moléculas diferentes que contienen la misma clase de grupo o grupos funcionales reaccionan de manera semejante. Así, mediante el aprendizaje de las propiedades características de unos cuantos grupos funcionales, es posible estudiar y entender las propiedades de muchos compuestos orgánicos. En la segunda mitad de este capítulo analizaremos los grupos funcionales conocidos como alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos y aminas.

Observe que todos los hidrocarburos satisfacen la regla del octeto.

La mayor parte de los compuestos orgánicos se derivan de un grupo de compuestos conocidos como ***hidrocarburos***, debido a que están *formados sólo por hidrógeno y carbono*. Con base en la estructura, los hidrocarburos se dividen en dos clases principales: alifáticos y aromáticos. Los ***hidrocarburos alifáticos*** *no contienen el grupo benceno o anillo bencénico*, en tanto que los ***hidrocarburos aromáticos*** *contienen uno o más de ellos.*

14.2 Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos se dividen en alcanos, alquenos y alquinos, que estudiaremos a continuación (figura 14.1).

Alcanos

Los ***alcanos*** *tienen la fórmula general* C_nH_{2n+2}, *donde* $n = 1, 2, \ldots$. La principal característica de las moléculas hidrocarbonadas alcanos es que *sólo presentan enlaces covalentes sencillos.* Los alcanos se conocen como ***hidrocarburos saturados*** porque *contienen el número máximo de átomos de hidrógeno que pueden unirse con la cantidad de átomos de carbono presentes.*

Las termitas son una fuente natural de metano.

El alcano más sencillo (es decir, con $n = 1$) es el metano, CH_4, que es un producto natural de la descomposición bacteriana anaerobia de la materia vegetal subacuática. Debido a que se recolectó por primera vez en los pantanos, el metano llegó a conocerse como "gas de los pantanos". Las termitas constituyen una fuente bastante inverosímil pero comprobada de metano. Cuando estos voraces insectos consumen madera, los microorganismos que habitan en su sistema digestivo degradan la celulosa (el componente principal de la madera) hasta metano, dióxido de carbono y otros compuestos. ¡Se calcula que las termitas producen anualmente 170 millones de toneladas de metano! También se produce en algunos procesos de tratamiento de

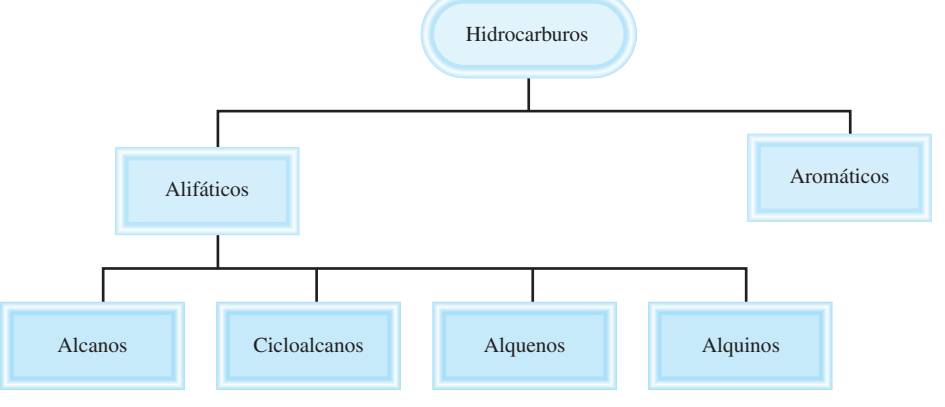


Figura 14.1 Clasificación de los hidrocarburos.

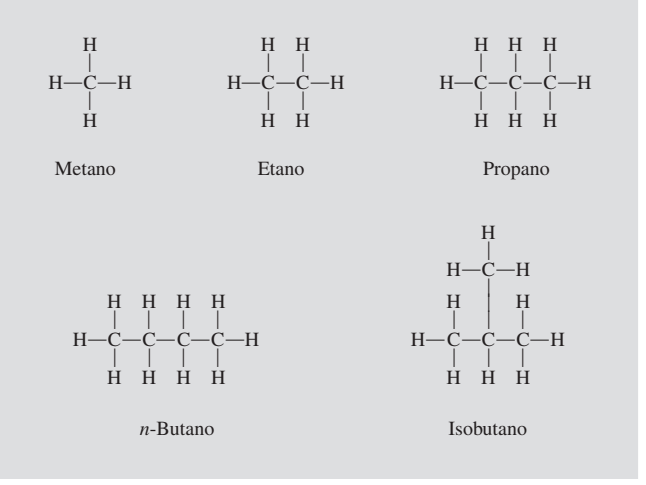


Figura 14.2 Estructuras de los primeros cuatro alcanos. Observe que el butano puede existir en dos formas estructuralmente diferentes, denominadas isómeros estructurales.

desechos. A escala comercial, el metano se obtiene del gas natural. En la sección "Química en acción" de la página 447 se describe un compuesto interesante formado por moléculas de metano y de agua.

En la figura 14.2 se representan las estructuras de los primeros cuatro alcanos (desde $n = 1$ hasta $n = 4$). El gas natural es una mezcla de metano, etano y una pequeña cantidad de propano. En el capítulo 8 revisamos el esquema del enlace en el metano. En efecto, se supone que los átomos de carbono en todos los alcanos presentan hibridación sp^3. Las estructuras del etano y del propano son únicas dado que sólo hay una forma de unir los átomos de carbono en estas moléculas. Sin embargo, el butano tiene dos posibles esquemas de enlace, dando como resultado ***isómeros estructurales***, *n*-butano (la *n* indica normal) e isobutano, *moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero diferente estructura*. Los alcanos como los isómeros estructurales del butano se describen como de cadena lineal o de estructura ramificada. El *n*-butano es un alcano de cadena lineal porque los átomos de carbono están unidos a lo largo de una línea. En un alcano de cadena ramificada, como el isobutano, uno o más átomos de carbono están unidos por lo menos a otros tres átomos de carbono.

En la serie de los alcanos, a medida que aumenta el número de átomos de carbono, se incrementa rápidamente el número de isómeros estructurales. Por ejemplo, el butano, C_4H_{10}, tiene dos isómeros; el decano, $C_{10}H_{22}$, tiene 75 isómeros, y el alcano, $C_{30}H_{62}$, ¡tiene más de 400 millones, o 4×10^8 isómeros posibles! Por supuesto, la mayor parte de estos isómeros no existe en la naturaleza ni se ha sintetizado. De cualquier manera, los números ayudan a explicar por qué el carbono se encuentra en muchos más compuestos que cualquier otro elemento.

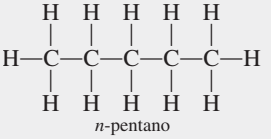
El ejemplo 14.1 se refiere al número de isómeros estructurales de un alcano.

EJEMPLO 14.1

¿Cuántos isómeros estructurales se pueden identificar para el pentano, C_5H_{12}?

Estrategia Para moléculas de hidrocarburos pequeños (ocho átomos de carbono o menos), es relativamente fácil determinar el número de isómeros estructurales por ensayo y error.

Solución El primer paso es escribir la estructura de cadena lineal:

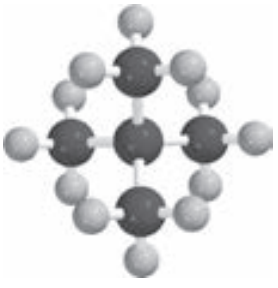


n-pentano
(p.e. 36.1°C)

(*continúa*)

n-pentano

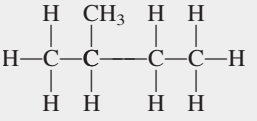
2-metilbutano



2,2-dimetilpropano

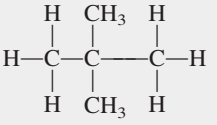
Problema similar: 14.11.

La segunda estructura debe ser, por necesidad, una cadena ramificada:



2-metilbutano
(p.e. 27.9°C)

También es factible otra estructura ramificada:



2,2-dimetilpropano
(p.e. 9.5°C)

No podemos dibujar otra estructura para un alcano cuya fórmula molecular sea C_5H_{12}. Así, el pentano tiene tres isómeros estructurales, en los que los números de átomos de carbono e hidrógeno permanecen constantes a pesar de las diferencias de estructura.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos isómeros estructurales hay en el alcano C_6H_{14}?

En la tabla 14.1 se indican los puntos de fusión y de ebullición de los isómeros de cadena lineal de los primeros diez alcanos. Los primeros cuatro son gases a temperatura ambiente, y del pentano al decano son líquidos. Al aumentar el tamaño molecular, se incrementa el punto de ebullición porque aumentan las fuerzas de dispersión (vea la sección 9.2).

Nomenclatura de los alcanos

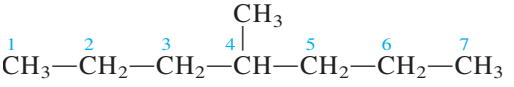
La nomenclatura de los alcanos y de todos los demás compuestos orgánicos se basa en las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Los cuatro primeros alcanos (metano, etano, propano y butano) tienen nombres no sistemáticos. Como se observa en la tabla 14.1, el número de átomos de carbono se refleja en el prefijo griego de los

TABLA 14.1 Los primeros 10 alcanos de cadena lineal

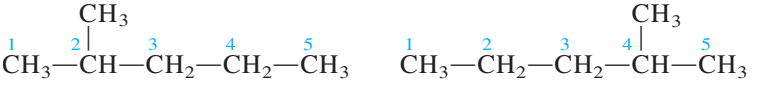
Nombre del dehidrocarburo	Fórmula molecular	Número de átomos de carbono	Punto de fusión (°C)	Punto ebullición (°C)
Metano	CH_4	1	−182.5	−161.6
Etano	$CH_3—CH_3$	2	−183.3	−88.6
Propano	$CH_3—CH_2—CH_3$	3	−189.7	−42.1
Butano	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	4	−138.3	−0.5
Pentano	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	5	−129.8	36.1
Hexano	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	6	−95.3	68.7
Heptano	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	7	−90.6	98.4
Octano	$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	8	−56.8	125.7
Nonano	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	9	−53.5	150.8
Decano	$CH_3—(CH_2)_8—CH_3$	10	−29.7	174.0

alcanos que contienen entre cinco y diez carbonos. A continuación aplicaremos las reglas de la IUPAC para los siguientes ejemplos:

1. El nombre base del hidrocarburo está dado por la cadena continua más larga de átomos de carbono en la molécula. Así, el nombre base del siguiente compuesto es heptano, porque hay siete átomos de carbono en la cadena más larga.



2. Un alcano menos un átomo de hidrógeno es un grupo *alquilo*. Por ejemplo, cuando se remueve un átomo de hidrógeno del metano, queda el fragmento CH_3, que recibe el nombre de grupo *metilo*. De manera similar, al eliminar un átomo de hidrógeno de la molécula de etano se forma un grupo *etilo*, o C_2H_5. En la tabla 14.2 se muestran los nombres de varios grupos alquilo comunes. Cualquier ramificación de la cadena más larga se nombra como un grupo alquilo.
3. Cuando se reemplazan uno o más átomos de hidrógeno por otros grupos, el nombre del compuesto debe indicar la localización de los átomos de carbono donde se hicieron los reemplazos. El procedimiento que se sigue es numerar cada uno de los átomos de carbono de la cadena más larga en la dirección en que las localizaciones de todas las ramificaciones tengan los números más pequeños. Considere las dos diferentes formas para el *mismo* compuesto que se presentan a continuación:

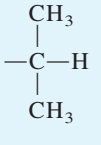
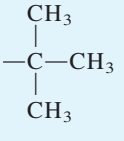


2-metilpentano

4-metilpentano

El compuesto del lado izquierdo tiene la numeración correcta, ya que el grupo metilo está localizado en el carbono 2 de la cadena del pentano; en el compuesto del lado derecho, el grupo metilo está localizado en el carbono 4. Así, el nombre del compuesto es 2-metilpentano y no 4-metilpentano. Observe que el nombre de la ramificación y el nombre base se escriben como una sola palabra y que, después del número, se coloca un guión.

TABLA 14.2 Grupos alquilo comunes

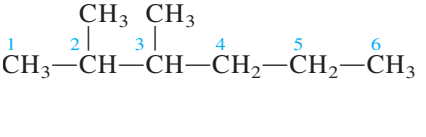
Nombre	Fórmula
Metilo	$-CH_3$
Etilo	$-CH_2-CH_3$
n-Propilo	$-CH_2-CH_2-CH_3$
n-Butilo	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Isopropilo	
t-Butilo*	

* La letra *t* significa terciario.

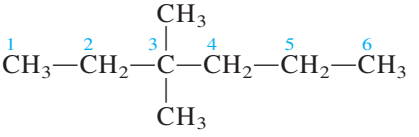
TABLA 14.3
Nombres de grupos sustituyentes comunes

Grupo funcional	Nombre
—NH_2	Amino
—F	Fluoro
—Cl	Cloro
—Br	Bromo
—I	Yodo
—NO_2	Nitro
—CH=CH_2	Vinil

4. Cuando hay más de una ramificación de grupos alquilo de la misma clase, se utilizan los prefijos *di-, tri-* o *tetra-* antes del nombre del grupo alquilo. Considere los siguientes ejemplos:

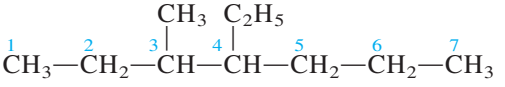


2,3-dimetilhexano



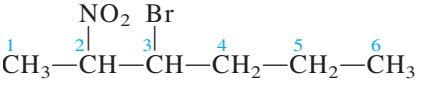
3,3-dimetilhexano

Cuando hay dos o más grupos alquilo diferentes, los nombres de los grupos se disponen alfabéticamente. Por ejemplo,



4-etil-3-metilheptano

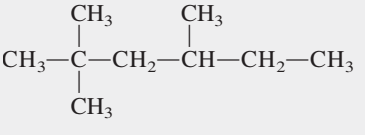
5. Por supuesto, los alcanos pueden tener muchos tipos diferentes de sustituyentes. En la tabla 14.3 se incluyen los nombres de algunos sustituyentes, como el nitro y el bromo. Así, el compuesto



se nombra 3-bromo-2-nitrohexano. Observe que los grupos sustituyentes se disponen alfabéticamente en el nombre, y que la cadena se numera en la dirección que da el número más pequeño para el primer átomo de carbono sustituido.

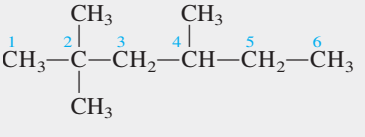
EJEMPLO 14.2

Dé el nombre de la IUPAC para el siguiente compuesto:



Estrategia Seguimos las reglas de la IUPAC y utilizamos la información en la tabla 14.2 para nombrar al compuesto. ¿Cuántos átomos de C hay en la cadena más larga?

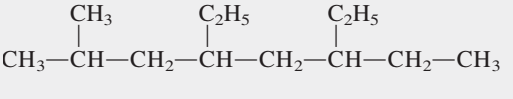
Solución La cadena más larga tiene seis átomos de C, así que el nombre base de este compuesto es hexano. Observe que hay dos grupos metilo unidos al carbono número 2 y un grupo metilo unido al carbono número 4.



Por tanto, este compuesto se denomina 2,2,4-trimetilhexano.

Problema similar: 14.20.

Ejercicio de práctica Dé el nombre de la IUPAC del siguiente compuesto:



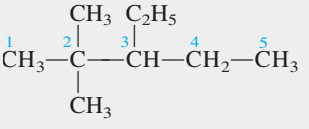
El ejemplo 14.3 muestra que los prefijos como di-, tri- y tetra- se usan cuando es necesario, pero se ignoran cuando se alfabetiza.

EJEMPLO 14.3

Escriba la fórmula estructural del 3-etil-2,2-dimetilpentano.

Estrategia Seguimos el procedimiento anterior y la información en la tabla 14.2 para escribir la fórmula estructural del compuesto. ¿Cuántos átomos de C hay en la cadena más larga?

Solución El compuesto base es el pentano, así que la cadena más larga tiene cinco átomos de C. Hay dos grupos metilo unidos al carbono número 2 y un grupo etilo unido al carbono número 3. Por tanto, la fórmula estructural del compuesto es



Ejercicio de práctica Escriba la fórmula estructural de 5-etil-2,4,6-trimetiloctano.

Problema similar: 14.21.

Cicloalcanos

Los *alcanos cuyos átomos de carbono se unen formando anillos* se conocen como ***cicloalcanos***. Tienen la fórmula general C_nH_{2n}, donde $n = 3, 4, \ldots$. El cicloalcano más sencillo es el ciclopropano, C_3H_6 (figura 14.3). Muchas sustancias de importancia biológica, como el colesterol, la testosterona y la progesterona contienen uno o más de tales sistemas cíclicos. El análisis teórico muestra que el ciclohexano puede tener dos diferentes geometrías relativamente libres de tensión (figura 14.5). "Tensión" significa que los enlaces están comprimidos, alargados o torcidos con respecto a sus formas geométricas normales predichas por la hibridación sp^3. La geometría más estable es la *forma de silla*.

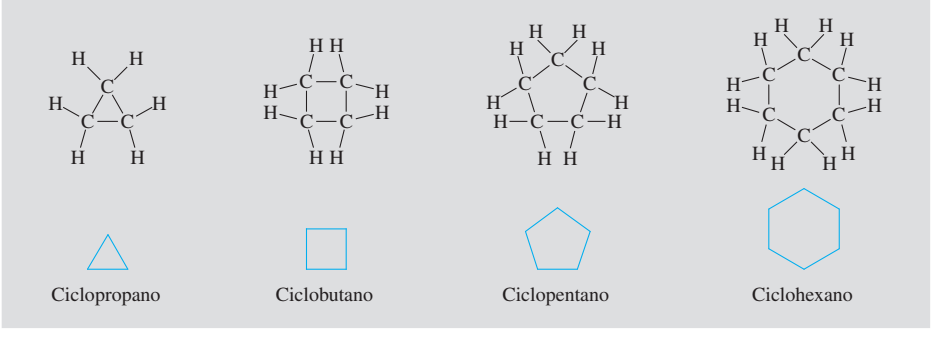


Figura 14.3 Estructuras de los primeros cuatro cicloalcanos y sus formas simplificadas.

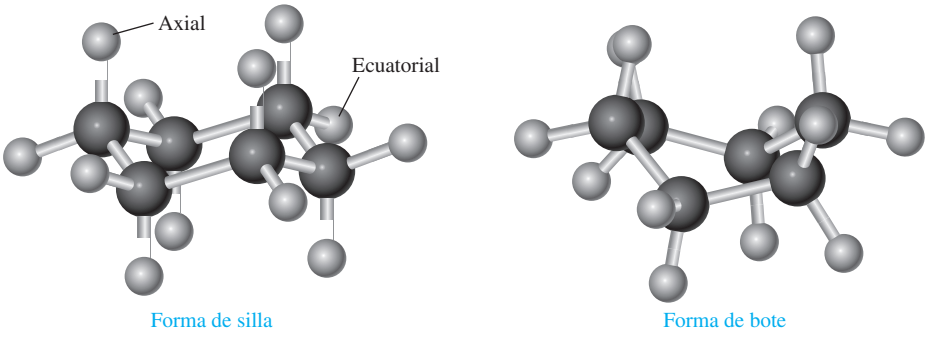


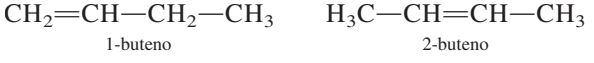
Figura 14.4 La molécula de ciclohexano puede asumir varias formas. La más estable es la forma de silla, y la menos estable, la forma de bote. Los dos tipos de átomos de H se denominan axial y ecuatorial, respectivamente.

Alquenos

Los ***alquenos*** (también llamados *olefinas*) *contienen por lo menos un doble enlace carbono-carbono. Los alquenos tienen la fórmula general* C_nH_{2n}, *donde n = 2, 3,. . .* El alqueno más sencillo es C_2H_4, etileno, en el que ambos átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y el doble enlace está formado por un enlace sigma y un enlace pi (vea la sección 8.5).

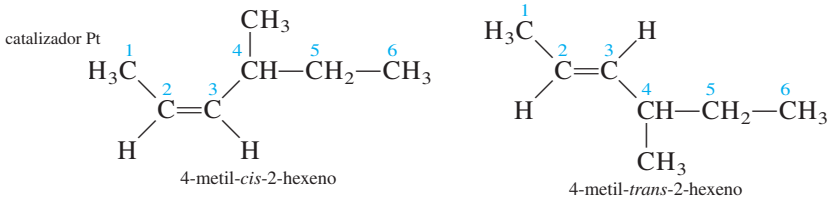
Nomenclatura de los alquenos

Para nombrar los alquenos se indican las posiciones de los dobles enlaces carbono-carbono. Los nombres de los compuestos que contienen enlaces C=C terminan en *-eno*. Como en el caso de los alcanos, el nombre del compuesto base se determina por el número de átomos de carbono de la cadena más larga (vea la tabla 14.1), como se muestra aquí:



Los números en los nombres de los alquenos indican el átomo de carbono con el número más pequeño en la cadena que es parte el enlace C=C del alqueno. El nombre "buteno" significa que hay cuatro áto mos de carbono en la cadena más larga. En la nomenclatura de los alquenos se debe especificar si una molécula es *cis* o *trans*, si se trata de isómeros geométricos, como

En el isómero *cis*, los dos átomos de H se encuentran del mismo lado del enlace C=C; en el isómero *trans*, los dos átomos de H están cruzados entre sí.

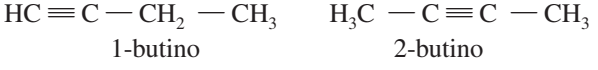


Alquinos

Los ***alquinos*** *contienen por lo menos un triple enlace carbono-carbono*. Tienen *la fórmula general* C_nH_{2n-2}, *donde n = 2, 3,. . .*

Nomenclatura de los alquinos

Los nombres de los compuestos que contienen enlaces C≡C terminan en *-ino.* De nuevo, el nombre del compuesto base está determinado por el número de átomos de carbono en la cadena más larga (vea la tabla 14.1 para los nombres de los alcanos correspondientes). Al igual que en el caso de los alquenos, los nombres de los alquinos indican la posición del triple enlace carbono-carbono; por ejemplo, en



14.3 Hidrocarburos aromáticos

El benceno, compuesto base de esta gran familia de sustancias orgánicas, fue descubierto por Michael Faraday en 1826. Durante más de 40 años, los químicos estuvieron preocupados por encontrar su estructura molecular. A pesar del pequeño número de átomos en la molécula, hay muy pocas formas de representar la estructura del benceno sin violar la tetravalencia del carbono. Sin embargo, la mayoría de las estructuras propuestas fueron rechazadas

QUÍMICA *en acción*

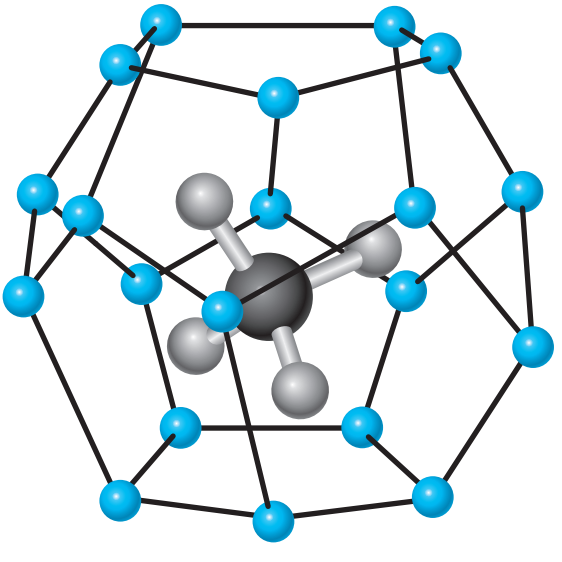
El hielo que se quema

¿Hielo que se quema? Así es. Se denomina *hidrato de metano*, y hay suficiente para satisfacer las necesidades energéticas de Estados Unidos durante varios años. Pero los científicos aún tienen que descubrir cómo extraerlo sin causar un desastre ambiental.

Las bacterias en los sedimentos del suelo oceánico consumen materia orgánica y generan gas metano. En condiciones de alta presión y baja temperatura, el metano forma hidrato de metano, el cual está compuesto por moléculas individuales de gas natural atrapado dentro de jaulas cristalinas formadas por moléculas de agua congelada. Un trozo de hidrato de metano tiene la apariencia de un cubo de hielo gris, que se quema si se le acerca un fósforo encendido.

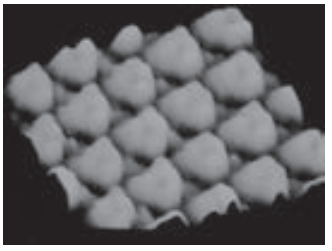
Las compañías petroleras saben de la existencia del hidrato de metano desde la década de 1930, cuando comenzaron a usar las tuberías de alta presión para transportar el gas natural en climas fríos. A menos que el agua se elimine cuidadosamente antes de que el gas ingrese a la tubería, el flujo del gas se vería obstaculizado por trozos de hidrato de metano.

Se estima que la reserva total del hidrato de metano en los océanos de la Tierra es de 10^{13} toneladas de contenido de carbono, aproximadamente el doble de la cantidad de carbono en todo el carbón, petróleo y gas natural en el planeta. No obstante, recolectar la energía almacenada en el hidrato de metano presenta un enorme reto de ingeniería. Se cree que el hidrato de metano actúa como una clase de cemento para mantener unidos los sedimentos del suelo oceánico. La alteración en los depósitos de hidrato podría causar deslaves subacuáticos, lo que produciría el desprendimiento de metano a la atmósfera. Este evento podría tener notables consecuencias ambientales, porque el metano es un potente gas de invernadero. De hecho, los científicos han especulado que la liberación abrupta de hidrato de metano pudo haber desencadenado el fin de la última era del hielo hace 10 000 años. Al fundirse el gran manto de hielo continental, los niveles del mar global se dilataron por más de 90 m, sumergiendo regiones del Ártico ricas en depósitos de hidrato. El agua relativamente caliente del océano fundió los hidratos, liberando grandes cantidades de metano, lo cual condujo al calentamiento global.



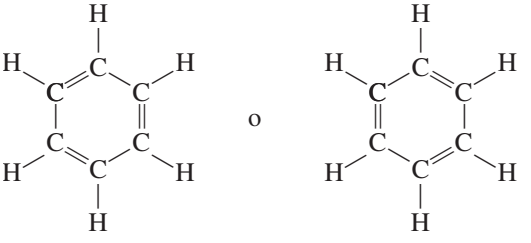
Hidrato de metano. La molécula de metano está atrapada en una jaula de moléculas de agua congelada (esferas en color) unidas mediante enlaces de hidrógeno.

Hidrato de metano en combustión con el aire.



Micrografía electrónica de moléculas de benceno, la cual muestra claramente la estructura anular.

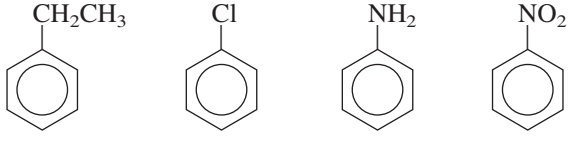
porque no podían explicar las propiedades conocidas del benceno. Hacia 1865, August Kekulé[1] dedujo que la mejor representación de la molécula del benceno podría ser una estructura anular, es decir, un compuesto cíclico que consta de seis átomos de carbono:



Como vimos en la sección 7.8, la mejor manera de representar las propiedades del benceno es mediante las dos estructuras resonantes anteriores. De manera alternativa, las propiedades del benceno se explican en términos de orbitales moleculares deslocalizados (vea la sección 8.8):

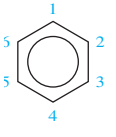
Nomenclatura de los compuestos aromáticos

La nomenclatura de los bencenos monosustituidos, es decir, bencenos en los que un átomo de H se ha reemplazado por otro átomo o grupo de átomos, es muy sencilla, como se muestra a continuación:

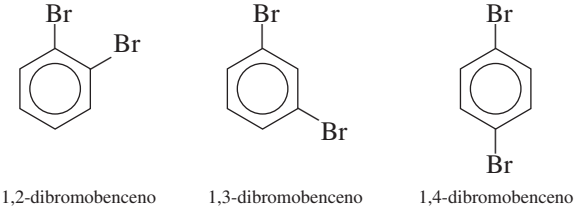


etilbenceno | clorobenceno | aminobenceno (anilina) | nitrobenceno

Si está presente más de un sustituyente, debemos indicar la localización del segundo grupo respecto del primero. La forma sistemática de lograr esto es numerando los átomos de carbono como sigue:



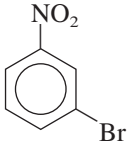
Hay tres diferentes dibromobencenos posibles:



1,2-dibromobenceno (*o*-dibromobenceno) | 1,3-dibromobenceno (*m*-dibromobenceno) | 1,4-dibromobenceno (*p*-dibromobenceno)

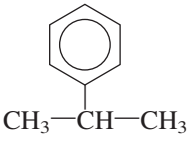
[1] August Kekulé (1829-1896). Químico alemán. Kekulé fue estudiante de arquitectura antes de interesarse en la química. Supuestamente resolvió el enigma de la estructura de la molécula de benceno después de haber tenido un sueño en el cual serpientes danzantes mordían sus propias colas. El trabajo de Kekulé es considerado por muchos como el logro culminante de la química orgánica teórica del siglo XIX.

Los prefijos *o-* (*orto-*), *m-* (*meta-*) y *p-* (*para-*) se utilizan para indicar las posiciones relativas de los dos grupos sustituyentes, como se muestra en el caso de los dibromobencenos. Los compuestos en que los dos grupos sustituyentes son diferentes se nombran de esta forma. Así,



se nombra 3-bromonitrobenceno o *m*-bromonitrobenceno.

Por último, cabe hacer notar que el grupo que contiene un anillo bencénico menos un átomo de hidrógeno recibe el nombre de grupo *fenilo*. Por tanto, la siguiente molécula se denomina 2-fenilpropano:



Este compuesto también se denomina isopropibenceno (vea tabla 14.2).

14.4 Química de los grupos funcionales

Ahora examinaremos con mayor profundidad algunos grupos funcionales orgánicos, responsables de la mayor parte de las reacciones del compuesto base. En particular, analizaremos los compuestos que contienen oxígeno y los que contienen nitrógeno.

Alcoholes

Todos los ***alcoholes*** contienen *el grupo* funcional *hidroxilo*, —*OH*. En la figura 14.5 se muestran las estructuras de algunos alcoholes comunes. El alcohol etílico o etanol es, con mucho, el más conocido. Es un producto biológico de la fermentación del azúcar o el almidón. En ausencia de oxígeno, las enzimas presentes en los cultivos bacterianos o en la levadura catalizan la reacción

$$C_6H_{12}O_6(ac) \xrightarrow[\text{etanol}]{\text{enzimas}} 2CH_3CH_2OH(ac) + 2CO_2(g)$$

C_2H_5OH

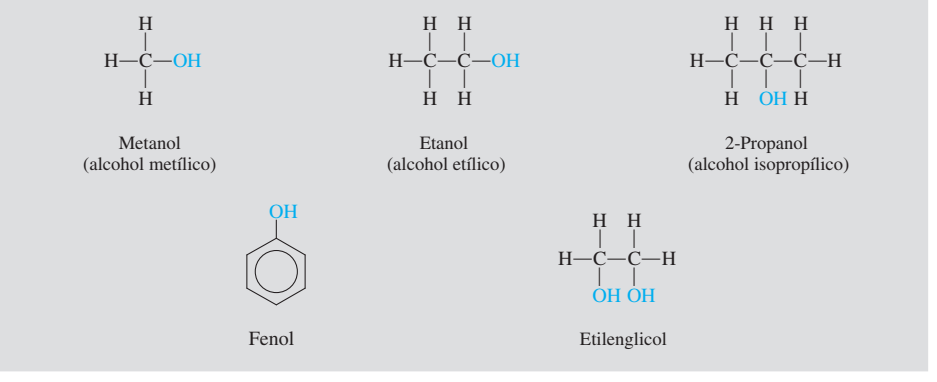


Figura 14.5 Alcoholes comunes. Observe que todos los compuestos contienen el grupo OH. Las propiedades del fenol son muy diferentes de las de los alcoholes alifáticos.

Este proceso libera energía que los microorganismos, a su vez, utilizan para su crecimiento y otras funciones.

El etanol se prepara de manera comercial mediante una reacción de adición en la que el agua se combina con etileno a unos 280°C y 300 atm:

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH(g)$$

El etanol tiene incontables aplicaciones como disolvente de compuestos orgánicos y como materia prima en la manufactura de colorantes, fármacos, cosméticos y explosivos. También es un constituyente de las bebidas alcohólicas. El etanol es el único de los alcoholes de cadena lineal que no es tóxico (más propiamente, el menos tóxico); el cuerpo humano produce una enzima llamada *alcohol deshidrogenasa*, que ayuda a metabolizar el etanol oxidándolo hasta acetaldehído:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{alcohol deshidrogenasa}} \underset{\text{acetaldehído}}{CH_3CHO} + H_2$$

Esta ecuación es una versión simplificada de lo que ocurre en realidad; otras moléculas toman los átomos de H, de modo que no hay desprendimiento de H_2 gaseoso.

El etanol también se puede oxidar hasta acetaldehído o ácido acético por la acción de agentes oxidantes inorgánicos, como el dicromato en medio ácido:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3CHO \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3COOH$$

Se dice que el etanol es un alcohol alifático porque se deriva de un alcano (etano). El alcohol alifático más sencillo es el metanol, CH_3OH. Se conoce como *alcohol de madera*, pues antiguamente se preparaba por la destilación seca de la madera; en la actualidad se sintetiza en forma industrial por la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno molecular a altas temperaturas y presiones:

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador}]{Fe_2O_3} \underset{\text{metanol}}{CH_3OH(l)}$$

El metanol es muy tóxico. La ingestión de unos cuantos mililitros puede causar náuseas y ceguera. A menudo el etanol para uso industrial se mezcla con metanol para evitar que la gente lo beba. El etanol que contiene metanol u otras sustancias tóxicas se llama *alcohol desnaturalizado*.

Los alcoholes son ácidos muy débiles; no reaccionan con bases fuertes, como NaOH. Los metales alcalinos reaccionan con los alcoholes para producir hidrógeno:

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{metóxido de sodio}}{2CH_3ONa} + H_2$$

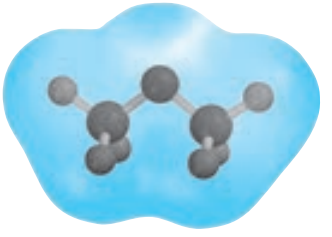
Los alcoholes reaccionan con más lentitud con el sodio metálico que éste con el agua.

Sin embargo, la reacción es mucho menos violenta que la reacción entre Na y agua:

$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

Otros dos alcoholes alifáticos familiares son el 2-propanol (o isopropanol), conocido como alcohol de fricción, y el etilenglicol, que se utiliza como anticongelante. Observe que el etilenglicol tiene dos grupos —OH, por lo que puede formar enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de agua de modo más eficiente que los compuestos con un solo grupo —OH (vea la figura 14.5). La mayor parte de los alcoholes, en especial los que tienen masas molares pequeñas, son muy inflamables.

Éteres



CH_3OCH_3

Los ***éteres*** *contienen la unión R—O—R′*, donde *R y R′ son grupos derivados de hidrocarburos (alifáticos o aromáticos)*. Se forman a partir de la reacción entre un alcóxido (que contiene el ion RO^-) y un halogenuro de alquilo:

$$\underset{\text{metóxido de sodio}}{NaOCH_3} + \underset{\text{bromuro de metilo}}{CH_3Br} \longrightarrow \underset{\text{éter dimetílico}}{CH_3OCH_3} + NaBr$$

El éter dietílico se prepara a nivel industrial al calentar el etanol con ácido sulfúrico a 140ºC

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

Esta reacción es un ejemplo de una ***reacción de condensación***, que se caracteriza por *la unión de dos moléculas y la eliminación de una molécula pequeña, por lo general agua.*

Al igual que los alcoholes, los éteres son muy inflamables. Cuando se dejan al aire en reposo, tienen la tendencia de formar, lentamente, peróxidos explosivos:

$$\underset{\text{dietil éter}}{C_2H_5OC_2H_5} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{hidroperóxido de 1-etoxietilo}}{C_2H_5O{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}O{-}O{-}H}$$

Los peróxidos contienen el enlace —O—O—; el peróxido más sencillo es el peróxido de hidrógeno, H_2O_2. El éter dietílico, conocido como "éter", se utilizó como anestésico durante muchos años. Produce inconsciencia por depresión de la actividad del sistema nervioso central. Las principales desventajas del éter dietílico son sus efectos irritantes en el sistema respiratorio, que causan náuseas y vómito posterior a la anestesia. Es preferible utilizar como anestésico el "neotil" o éter metil propílico, $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, porque casi no presenta efectos secundarios.

Aldehídos y cetonas

CH_3CHO

En condiciones suaves de oxidación es posible convertir los alcoholes en aldehídos y cetonas:

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{formaldehído}}{H_2C{=}O} + H_2O$$

$$C_2H_5OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{acetaldehído}}{\begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ \quad C{=}O \\ \diagup \\ H \end{matrix}} + H_2O$$

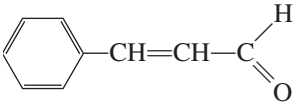
$$\begin{matrix} H \\ | \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \\ | \\ OH \end{matrix} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{acetona}}{\begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ \quad C{=}O \\ \diagup \\ H_3C \end{matrix}} + H_2O$$

El grupo funcional en estos compuestos es el *grupo carbonilo* $\diagdown C{=}O \diagup$. En un ***aldehído*** *hay por lo menos un átomo de hidrógeno unido al carbono del grupo carbonilo*. En una ***cetona***, *el átomo de carbono del grupo carbonilo está unido a dos grupos hidrocarbonados.*

El aldehído más sencillo, el formaldehído ($H_2C{=}O$), tiende a *polimerizarse*, es decir, las moléculas individuales se unen entre sí para formar un compuesto de alta masa molar. En esta

acción se desprende mucho calor y a menudo es explosiva, de modo que por lo general el formaldehído se prepara y almacena en disolución acuosa (para reducir la concentración). Este líquido de olor bastante desagradable es una materia prima en la industria de los polímeros, y en el laboratorio se le utiliza para la conservación de animales muertos. Es interesante observar que los aldehídos de masa molar mayor, como el aldehído cinámico

El aldehído cinámico da a la canela su aroma característico.



tienen un olor agradable y se emplean en la manufactura de perfumes.

Por lo general las cetonas son menos reactivas que los aldehídos. La cetona más sencilla es la acetona, un líquido de olor agradable que se utiliza principalmente como disolvente de compuestos orgánicos y como removedor de barniz de uñas.

CH_3COOH

La oxidación del etanol en ácido acético en el vino se cataliza mediante enzimas.

Ácidos carboxílicos

En condiciones apropiadas, tanto los alcoholes como los aldehídos se pueden oxidar hasta ***ácidos carboxílicos***, *ácidos que contienen el grupo carboxilo*, —*COOH:*

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$
$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

De hecho, estas reacciones se llevan a cabo tan rápido que el vino almacenado debe protegerse del oxígeno atmosférico, ya que de otra manera pronto se convierte en vinagre, debido a la formación de ácido acético. En la figura 14.6 se muestra la estructura de algunos ácidos carboxílicos comunes.

Los ácidos carboxílicos abundan en la naturaleza; se encuentran tanto en el reino vegetal como en el animal. Todas las moléculas de proteínas están formadas por aminoácidos, una clase particular de ácidos carboxílicos que contienen un grupo amino (—NH_2) y un grupo carboxilo (—COOH).

A diferencia de los ácidos inorgánicos HCl, HNO_3 y H_2SO_4, los ácidos carboxílicos por lo general son débiles. Reaccionan con los alcoholes para formar ésteres de olor agradable:

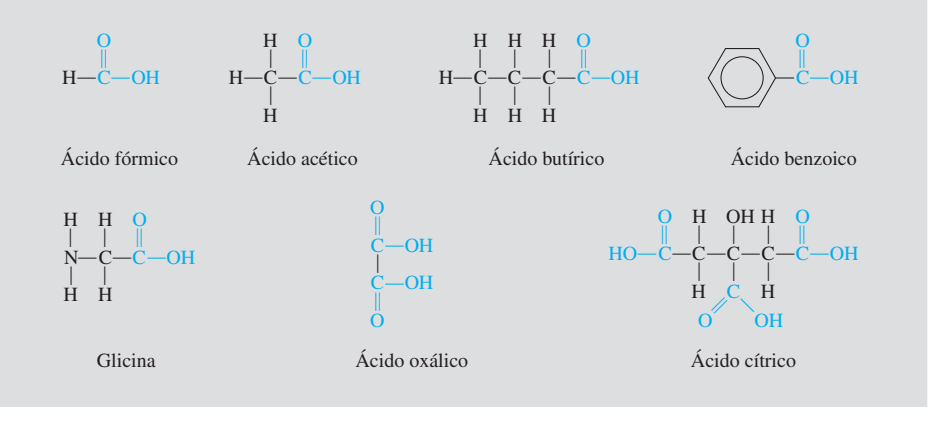
Ésta es una reacción de condensación.

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{HOCH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2CH_3} + H_2O$$

Otras reacciones comunes de los ácidos carboxílicos son las de neutralización

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Figura 14.6 Algunos ácidos carboxílicos comunes. Observe que todos contienen el grupo COOH. (La glicina es uno de los aminoácidos encontrados en las proteínas.)



y la formación de halogenuros de ácido, como el cloruro de acetilo

$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{cloruro de acetilo}}{CH_3COCl} + HCl + \underset{\text{cloruro de fosforilo}}{POCl_3}$$

Los halogenuros de ácido son compuestos reactivos que se utilizan como intermediarios en la preparación de muchos otros compuestos orgánicos. Se hidrolizan en forma muy similar a la de muchos halogenuros no metálicos, como el $SiCl_4$:

$$CH_3COCl(l) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + HCl(g)$$
$$SiCl_4(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido silícico}}{H_2SiO_3(s)} + 4HCl(g)$$

Ésteres

Los ***ésteres*** *tienen la fórmula general R'COOR, donde R' puede ser H o un grupo derivado de un hidrocarburo, y R es un grupo derivado de un hidrocarburo*. Los ésteres se utilizan en la manufactura de perfumes y como agentes saborizantes en las industrias de confitería y de bebidas gaseosas. Muchas frutas deben su olor y sabor característicos a la presencia de pequeñas cantidades de ésteres. Por ejemplo, los plátanos contienen acetato de 3-metilbutilo [$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$]; las naranjas, acetato de octilo ($CH_3COOCHCH_3C_6H_{13}$), y las manzanas, butirato de metilo ($CH_3CH_2CH_2COOCH_3$).

El grupo funcional en los ésteres es el grupo —COOR. En presencia de un catalizador ácido, como el HCl, los ésteres se hidrolizan para formar un ácido carboxílico y un alcohol. Por ejemplo, en disolución ácida, el acetato de etilo se hidroliza de la siguiente manera:

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

El aroma de las frutas se debe principalmente a los ésteres que contienen.

Sin embargo, esta reacción no llega a completarse porque también ocurre la reacción inversa en forma apreciable, es decir, la formación de un éster a partir de un alcohol y un ácido. Por otro lado, cuando se utiliza una disolución de NaOH en la hidrólisis, el acetato de sodio no reacciona con el etanol, por lo que la reacción sí se completa de izquierda a derecha:

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{acetato de sodio}}{CH_3COO^-\,Na^+} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Por esta razón, la hidrólisis de los ésteres por lo general se realiza en disoluciones básicas. Observe que el NaOH no actúa como catalizador, sino que se consume durante la reacción. El término ***saponificación*** (que significa *hacer jabón*) se utilizó originalmente para describir la hidrólisis alcalina de los ésteres de los ácidos grasos para producir moléculas de jabón (estearato de sodio):

$$\underset{\text{estearato de etilo}}{C_{17}H_{35}COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{estearato de sodio}}{C_{17}H_{35}COO^-\,Na^+} + C_2H_5OH$$

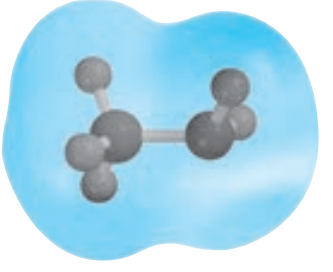
Saponificación es un término que actualmente se ha generalizado *para la hidrólisis alcalina de cualquier tipo de éster.*

Aminas

Las ***aminas*** son *bases orgánicas que tienen la fórmula general R_3N, en donde R puede ser H o un grupo derivado de un hidrocarburo.* Igual que en el caso del amoniaco, la reacción de las aminas con el agua es:

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

donde R representa un grupo hidrocarbonado. Como todas las bases, las aminas forman sales cuando reaccionan con ácidos:

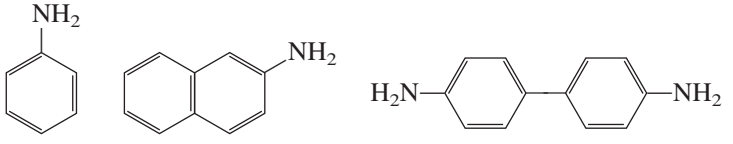


CH_3NH_2

$$\underset{\text{etilamina}}{CH_3CH_2NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{cloruro}\\ \text{de etilamonio}}}{CH_3CH_2NH_3^+Cl^-}$$

Estas sales por lo general son sólidos incoloros e inodoros.

Las aminas aromáticas se utilizan sobre todo en la manufactura de colorantes. La anilina, la más sencilla de las aminas aromáticas, es en sí misma un compuesto tóxico, y numerosas aminas aromáticas, como la 2-naftilamina y la bencidina, son poderosos carcinógenos:

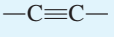
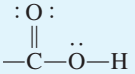
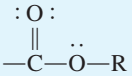
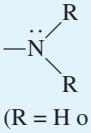


anilina 2-naftilamina bencidina

Resumen de grupos funcionales

En la tabla 14.4 se resumen los grupos funcionales comunes, incluyendo los grupos C=C y C≡C. Con frecuencia los compuestos orgánicos presentan más de un grupo funcional. Por lo general, la reactividad de un compuesto es determinada por el número y tipo de grupos funcionales que lo constituyen.

TABLA 14.4 Grupos funcionales importantes y sus reacciones

Grupo funcional	Nombre	Reacciones típicas
	Doble enlace carbono-carbono	Reacciones de adición con halógenos, halogenuros de hidrógeno y agua; hidrogenación para producir alcanos
	Triple enlace carbono-carbono	Reacciones de adición con halógenos, halogenuros de hidrógeno; hidrogenación para producir alquenos y alcanos
(X = F, Cl, Br, I)	Halógeno	Reacciones de intercambio: $CH_3CH_2Br + KI \longrightarrow CH_3CH_2I + KBr$
	Hidroxilo	Esterificación (formación de un éster) con ácidos carboxílicos; oxidación para formar aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.
	Carbonilo	Reducción para producir alcoholes; oxidación de los aldehídos para producir ácidos carboxílicos
	Carboxilo	Esterificación con alcoholes, reacción con pentacloruro de fósforo para producir cloruros de ácido
 (R = hidrocarburo)	Éster	Hidrólisis para producir ácidos y alcoholes
 (R = H o hidrocarburo)	Amina	Formación de sales de amonio con ácidos

QUÍMICA *en acción*

La industria del petróleo

En 2005, el petróleo cubrió un estimado de 40% de los requerimientos energéticos de Estados Unidos. El resto fue provisto por gas natural (aproximadamente 25%), carbón (23%), energía hidroeléctrica (4%), energía nuclear (8%) y otras fuentes (0.5%). Además de la energía que produce, el petróleo es la fuente de numerosos compuestos químicos orgánicos utilizados para la fabricación de medicamentos, vestimenta y muchos otros productos.

El petróleo sin refinar, líquido viscoso de color café oscuro, se denomina petróleo crudo. El petróleo se formó en la corteza terrestre como una compleja mezcla de alcanos, alquenos, cicloalcanos y compuestos aromáticos en el transcurso de millones de años mediante la descomposición anaeróbica de la materia animal y vegetal a través de la acción bacteriana.

Los depósitos de petróleo están distribuidos en todo el mundo, pero principalmente se encuentran en Norteamérica, México, Rusia, China, Venezuela y, por supuesto, el Medio Oriente. La composición real del petróleo varía dependiendo de su ubicación. Por ejemplo, en Estados Unidos, el petróleo crudo de Pensilvania está constituido en su mayoría por hidrocarburos alifáticos, en tanto que los principales componentes de los petróleos crudos del Oeste son en esencia aromáticos.

Aunque el petróleo contiene literalmente miles de compuestos hidrocarbonados, sus componentes se pueden clasificar de acuerdo con el intervalo de sus puntos de ebullición. Estos hidrocarburos se pueden separar con base en la masa molar mediante destilación fraccionada. El calentamiento del petróleo crudo a aproximadamente 400ºC lo convierte de un aceite viscoso en un vapor caliente y fluido; de esta forma ingresa a la torre de fraccionamiento. El vapor se eleva y se condensa en diferentes recipientes recolectores de acuerdo con las temperaturas a las cuales los distintos componentes del vapor se licuan. Algunos gases se extraen de la parte superior de la columna, y el crudo residual no vaporizado se recoge en la parte inferior.

Probablemente la gasolina es el producto del petróleo mejor conocido. La gasolina, una mezcla de hidrocarburos volátiles, contiene en su mayor parte alcanos, cicloalcanos y determinados hidrocarburos aromáticos. Algunos de estos compuestos son mucho más adecuados como combustible para el motor de un automóvil que otros, de aquí el problema del tratamiento posterior y refinamiento de la gasolina.

La mayor parte de los automóviles tiene la operación de cuatro tiempos del motor del *ciclo de Otto*. Una importante preocupación de la ingeniería es controlar la combustión de la mezcla de gasolina y aire en el interior de cada cilindro para obtener una expansión suave de la mezcla gaseosa. Si la mezcla se quema con demasiada rapidez, el pistón recibe un tirón duro en vez de un impulso fuerte y suave. Esta acción produce un sonido de cascabeleo o de detonación, así como una disminución en la eficiencia de la conversión de la energía de combustión a energía mecánica. Resulta que los hidrocarburos de cadena recta tienen mayor tendencia a producir cascabeleo, en tanto que los hidrocarburos aromáticos y de cadena ramificada producen el impulso suave deseado.

Por lo general, las gasolinas están clasificadas de acuerdo con el *índice de octanaje*, una medida de su tendencia a causar el cascabeleo. En esta escala, a un compuesto C_8 ramificado (2,2,4-trimetilpentano, o isooctano) se le ha asignado arbitrariamente un índice de octanaje de 100, y el del *n*-heptano, un compuesto de cadena recta, es cero. Cuanto más alto sea el índice de octanaje del hidrocarburo, mejor será su desempeño en el motor de combustión interna. Los hidrocarburos aromáticos, como el benceno y el tolueno, tienen los índices de oc-

Petróleo crudo.

(*continúa*)

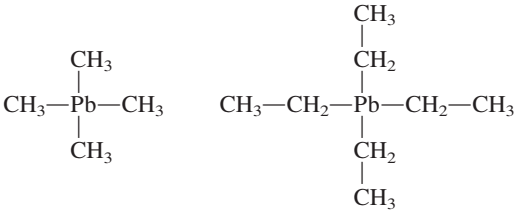
Principales fracciones del petróleo

Fracción	Átomos de carbono*	Intervalo del punto de ebullición (°C)	Usos
Gas natural	C_1-C_4	−161 a 20	Combustible y gas de cocina
Éter de petróleo	C_5-C_6	30-60	Disolvente para compuestos orgánicos
Ligroína	C_7	20-135	Disolvente para compuestos orgánicos
Gasolina	C_6-C_{12}	30-180	Combustibles de automóviles
Queroseno	$C_{11}-C_{16}$	170-290	Combustibles para motores de jet y cohete, calefacción doméstica
Aceite combustible	$C_{14}-C_{18}$	260-350	Calefacción doméstica y combustible para producción de electricidad
Aceite lubricante	$C_{15}-C_{24}$	300-370	Lubricantes para automóviles y máquinas

* Las entradas en estas columnas indican los números de átomos de carbono en los compuestos implicados. Por ejemplo, C_1-C_4 implica que en el gas natural los compuestos contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y así sucesivamente.

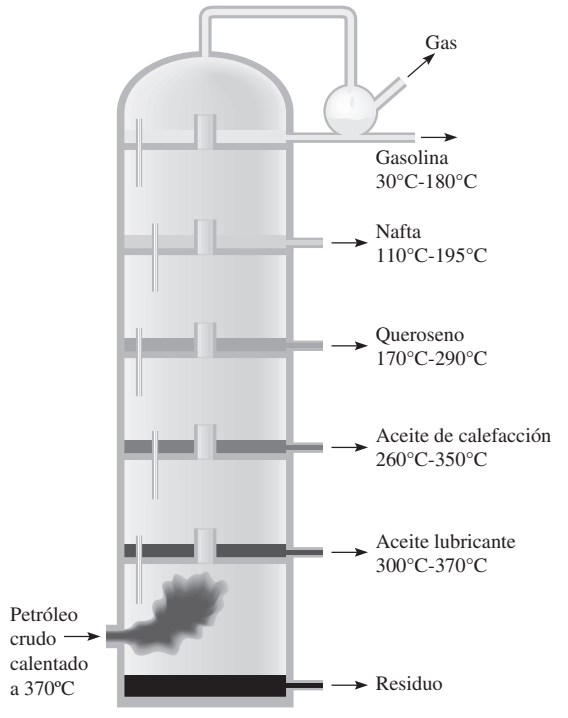
tanaje más altos (106 y 120, respectivamente), como los que poseen los hidrocarburos alifáticos con cadenas ramificadas.

El índice de octano de los hidrocarburos se puede mejorar al añadir pequeñas cantidades de compuestos llamados *agentes antidetonantes*. Entre los que se utilizan con mayor frecuencia están los siguientes:

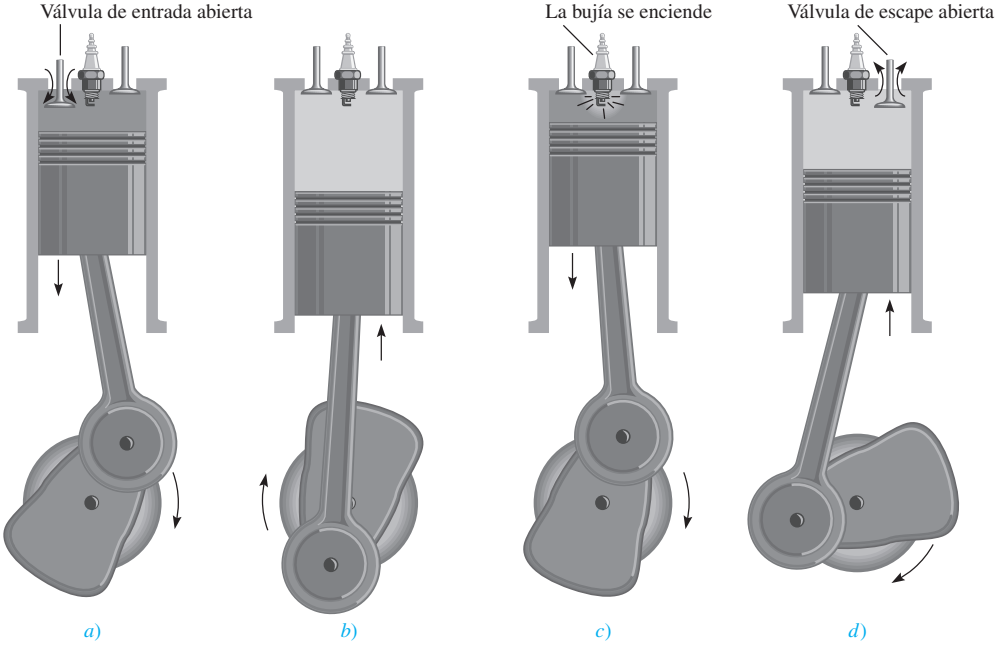


plomo tetrametilo — plomo tetraetilo

La adición de 2 a 4 g de cualquiera de estos compuestos a un galón de gasolina incrementa el índice de octanaje en 10 o más. No obstante, el plomo es un metal altamente tóxico, y la descarga constante de las emisiones del automóvil en la atmósfera se ha convertido en un serio problema ambiental. Las regulaciones federales requieren que todos los autos fabricados después de 1974 utilicen gasolinas "sin plomo". Los convertidores catalíticos con que están equipados los automóviles más recientes pueden ser "envenenados" con plomo, otra razón para que este metal se excluya de la gasolina. Para minimizar el cascabeleo, las gasolinas sin plomo contienen metil-*ter*-butil éter (MTBE), el cual minimiza el mencionado ruido e incrementa el contenido de oxígeno de la gasolina, lo que provoca que el combustible se queme más limpiamente. Por desgracia, a finales de la década de 1990 se encontró MTBE en instalaciones de agua potable, principalmente debido a las fugas de gasolina de los tanques de almacenamiento. La sustancia hace que el agua tenga un olor y un sabor nauseabundo, y es un probable carcinógeno humano. En el momento en que este ensayo se está escribiendo, algunos estados han empezado a eliminar paulatinamente el uso del MTBE en la gasolina, aunque no se ha encontrado un sustituto idóneo.



Columna de destilación fraccionada para separar los componentes del petróleo crudo. A medida que el vapor caliente asciende, se condensa, y los diferentes componentes del petróleo crudo se separan de acuerdo con sus puntos de ebullición, se extraen como se señala.



Las cuatro etapas de operación de un motor de combustión interna. Éste es el tipo de motor utilizado en casi todos los automóviles, y se describe técnicamente como un motor de ciclo Otto de cuatro tiempos. *a*) La válvula de entrada abre para dejar pasar una mezcla de gasolina y aire. *b*) Durante la etapa de compresión las dos válvulas se cierran. *c*) La bujía enciende y el pistón es empujado hacia abajo. *d*) Por último, a medida que el pistón es empujado hacia abajo, la válvula de escape se abre para dejar pasar el gas del escape.

Resumen de conceptos

1. Debido a que los átomos de carbono se pueden unir entre sí formando cadenas lineales o ramificadas, el carbono es capaz de formar más compuestos que ningún otro elemento.
2. Los compuestos orgánicos se derivan de dos tipos de hidrocarburos: los alifáticos y los aromáticos.
3. El metano, CH_4, es el más sencillo de los alcanos, una familia de hidrocarburos cuya fórmula general es C_nH_{2n+2}. El ciclopropano, C_3H_6, es el más sencillo de los cicloalcanos, una familia de alcanos cuyos átomos de carbono se unen formando anillos. Los alcanos y los cicloalcanos son hidrocarburos saturados.
4. El etileno, $CH_2{=}CH_2$, es la más sencilla de las olefinas o alquenos, una clase de hidrocarburos que contiene dobles enlaces carbono-carbono y que tiene la fórmula general C_nH_{2n}.
5. El acetileno, CH≡CH, es el más sencillo de los alquinos, que son compuestos con la fórmula general C_nH_{2n-2}, y contienen triples enlaces carbono-carbono.
6. Los compuestos que contienen uno o más anillos bencénicos se denominan hidrocarburos aromáticos. En estos compuestos se puede llevar a cabo la sustitución por halógenos y grupos alquilo.
7. Los grupos funcionales confieren una reactividad química específica a las moléculas. Las clases de compuestos que se caracterizan por sus grupos funcionales incluyen alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y aminas.

Términos básicos

Ácido carboxílico, p. 452
Alcano, p. 440
Alcohol, p. 449
Aldehído, p. 451
Alqueno, p. 446
Alquino, p. 446
Amina, p. 453
Cetona, p. 451
Cicloalcano, p. 445
Éster, p. 453
Éter, p. 451
Grupo funcional, p. 440
Hidrocarburo, p. 440
Hidrocarburo alifático, p. 440
Hidrocarburo aromático, p. 440
Hidrocarburo saturado, p. 440
Isómero estructural, p. 441
Química orgánica, p. 440
Reacción de condensación, p. 451
Saponificación, p. 453

Desarrollo de competencias

Clases de compuestos orgánicos

Preguntas de repaso

14.1 Explique por qué el carbono es capaz de formar más compuestos que cualquier otro elemento.

14.2 ¿Cuál es la diferencia entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos?

Hidrocarburos alifáticos

Preguntas de repaso

14.3 ¿Cuál es el significado de "saturado" e "insaturado" cuando se aplica a los hidrocarburos? Dé ejemplos de un hidrocarburo saturado y de un hidrocarburo insaturado.

14.4 Mencione tres fuentes de metano.

14.5 Los alquenos presentan isomería geométrica debido a que está restringida la rotación en torno al enlace C=C. Explique.

14.6 ¿Por qué los alcanos y los alquinos, a diferencia de los alquenos, no presentan isomería geométrica?

14.7 ¿Cuál es la regla de Markovnikov?

14.8 Describa las reacciones características de los alcanos, de los alquenos y de los alquinos.

14.9 ¿Qué factor determina que un átomo de carbono en una molécula sea quiral?

14.10 Dé ejemplos de un alcano sustituido quiral y de un alcano sustituido aquiral.

Problemas

14.11 Dibuje todos los isómeros estructurales posibles del siguiente alcano: C_7H_{16}.

14.12 ¿Cuántos cloropentanos, $C_5H_{11}Cl$, diferentes se pueden producir por la cloración directa del *n*-pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$? Dibuje la estructura de cada molécula.

14.13 Dibuje todos los isómeros posibles para la molécula C_4H_8.

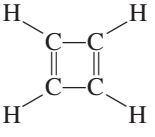
14.14 Dibuje todos los isómeros posibles para la molécula C_3H_5Br.

14.15 Los isómeros estructurales del pentano, C_5H_{12}, tienen puntos de ebullición muy diferentes (vea el ejemplo 14.1). Explique las variaciones observadas en el punto de ebullición en función de la estructura.

14.16 Analice cómo se podría determinar cuáles de los siguientes compuestos son alcanos, cicloalcanos, alquenos o alquinos, sin dibujar sus fórmulas: *a*) C_6H_{12}, *b*) C_4H_6, *c*) C_5H_{12}, *d*) C_7H_{14}, *e*) C_3H_4.

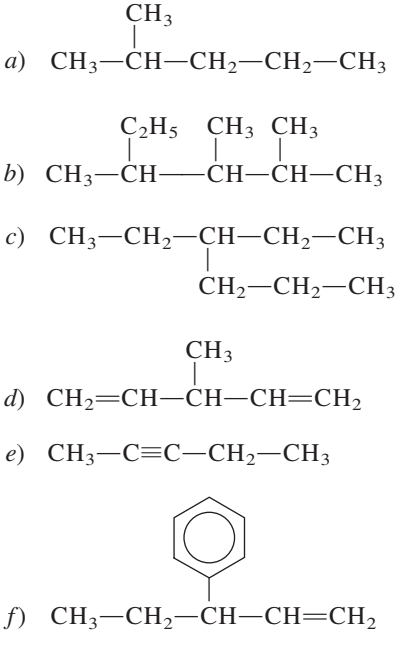
14.17 Dibuje las estructuras de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno. ¿Cuál de los dos compuestos tendrá mayor calor de hidrogenación? Explique.

14.18 ¿Esperaría que el ciclobutadieno fuera una molécula estable? Explique.



14.19 ¿Cuántos diferentes isómeros se podrían derivar del etileno si se reemplazan dos átomos de hidrógeno por un átomo de flúor y un átomo de cloro? Dibuje sus estructuras y nómbrelos. Indique cuáles representan isómeros estructurales y cuáles son isómeros geométricos.

14.20 Nombre los siguientes compuestos:



14.21 Escriba las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos orgánicos: *a*) 3-metilhexano, *b*) 1,3,5-triclorociclohexano, *c*) 2,3-dimetilpentano, *d*) 2-bromo-4-fenilpentano, *e*) 3,4,5-trimetiloctano.

14.22 Escriba las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos: *a*) *trans*-2-penteno, *b*) 2-etil-1-buteno, *c*) 4-etil-*trans*-2-hepteno, *d*) 3-fenil-butino.

Hidrocarburos aromáticos

Preguntas de repaso

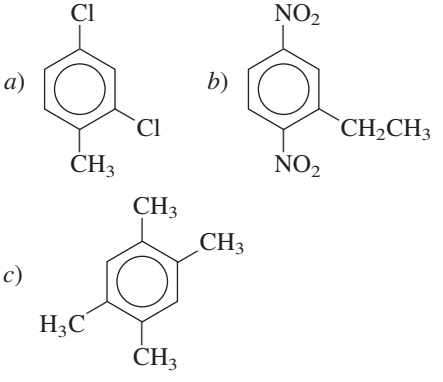
14.23 Comente acerca de la gran estabilidad del benceno comparada con la del etileno. ¿Por qué el etileno presenta reacciones de adición mientras que el benceno experimenta reacciones de sustitución?

14.24 Tanto la molécula de benceno como la de ciclohexano contienen un anillo de seis miembros. El benceno tiene una molécula plana y el ciclohexano no. Explique.

Problemas

14.25 Escriba las estructuras de los siguientes compuestos: *a*) 1-bromo-3-metilbenceno, *b*) 1-cloro-2-propilbenceno, *c*) 1,2,4,5-tetrametilbenceno.

14.26 Nombre los siguientes compuestos:



Química de los grupos funcionales

Preguntas de repaso

14.27 ¿Qué son los grupos funcionales? ¿Por qué es lógico y útil clasificar los compuestos orgánicos de acuerdo con sus grupos funcionales?

14.28 Dibuje la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes grupos funcionales: alcohol, éter, aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster, amina.

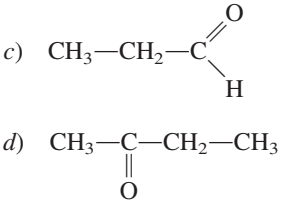
Problemas

14.29 Dibuje estructuras para moléculas con las siguientes fórmulas: *a*) CH_4O, *b*) C_2H_6O, *c*) $C_3H_6O_2$, *d*) C_3H_8O.

14.30 Clasifique cada una de las siguientes moléculas como alcohol, aldehído, cetona, ácido carboxílico, amina o éter:

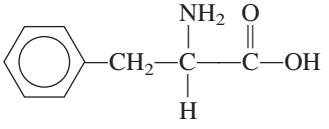
a) $CH_3—O—CH_2—CH_3$

b) $CH_3—CH_2—NH_2$



e)

f) CH_3 CH_2CH_2 OH

g) 

14.31 Por lo general los aldehídos se oxidan al aire más fácilmente que las cetonas. Utilice acetaldehído y acetona como ejemplos y demuestre por qué en este aspecto las cetonas, como la acetona, son más estables que los aldehídos.

14.32 Complete la siguiente ecuación e identifique los productos:

$$HCOOH + CH_3OH \longrightarrow$$

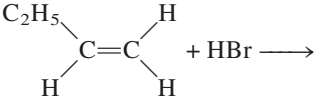
14.33 Un compuesto tiene la fórmula empírica $C_5H_{12}O$. Mediante oxidación controlada se convierte en un compuesto cuya fórmula empírica es $C_5H_{10}O$, que se comporta como una cetona. Dibuje las estructuras posibles para el compuesto original y el compuesto final.

14.34 Un compuesto con la fórmula molecular $C_4H_{10}O$ no reacciona con sodio metálico. En presencia de la luz, el compuesto reacciona con Cl_2 para formar tres compuestos de fórmula C_4H_9OCl. Dibuje una estructura para el compuesto original, consistente con esta información.

14.35 Prediga el producto o productos de cada una de las siguientes reacciones:

a) $CH_3CH_2OH + HCOOH \longrightarrow$

b) $H{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow$

c) 

14.36 Identifique los grupos funcionales en cada una de las siguientes moléculas:

a) $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$

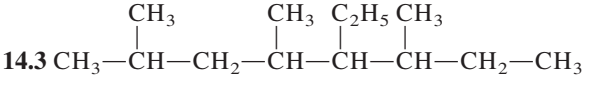
b) $CH_3COOC_2H_5$

c) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$

Respuestas a los ejercicios de práctica

14.1 5.

14.2 4,6-dietil-2-metiloctano.

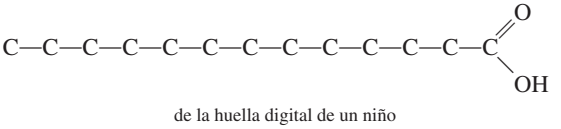
14.3 

Desaparición de huellas digitales*

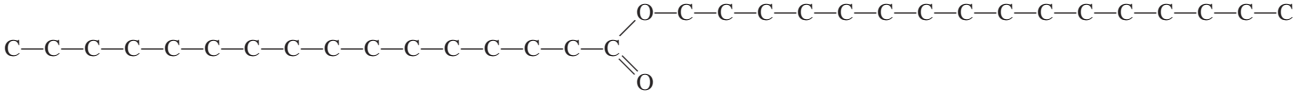
En 1993 se suscitó el secuestro de una niña, a quien sacaron de su hogar en un automóvil. Poco después logró escapar de manos de su captor y, con la ayuda de un vecino, volvió segura y a salvo a su hogar. Pocos días después la policía arrestó a un sospechoso y recuperó el auto. Al recabar las pruebas en contra de aquel hombre, los oficiales se dieron cuenta de que carecían de evidencias contundentes. La descripción detallada de la niña indicaba que ella debió haber estado en el auto, aunque ninguna de sus huellas se pudo encontrar. Por fortuna, la policía pudo vincular a la víctima con el auto y su dueño al comparar las fibras encontradas en el interior con las del camisón de la niña.

¿Qué son las huellas digitales? Las yemas de nuestros dedos están grabadas con poros de sudor. Cuando un dedo toca algo, el sudor de esos poros se deposita en la superficie, proporcionando una imagen exacta del patrón de surcos, llamado huella digital. No existen dos individuos con las mismas huellas digitales. Este hecho hace que la correspondencia de huellas digitales sea uno de los métodos más eficaces para identificar sospechosos criminales.

¿Por qué la policía no pudo encontrar las huellas de la niña en el auto? El residuo que se deposita mediante las huellas dactilares es de cerca de 99% de agua. El otro 1% contiene aceites y ácidos grasos, ésteres, aminoácidos y sales. Las muestras de huellas digitales de personas adultas contienen aceites pesados y cadenas largas de carbono ligadas entre sí por grupos de éster, pero las muestras de los niños contienen en su mayoría cadenas más cortas de grasa y no esterificadas, que son más ligeras y volátiles. (Los átomos de hidrógeno se omiten con fines de claridad.)



de la huella digital de un niño



de la huella digital de un adulto

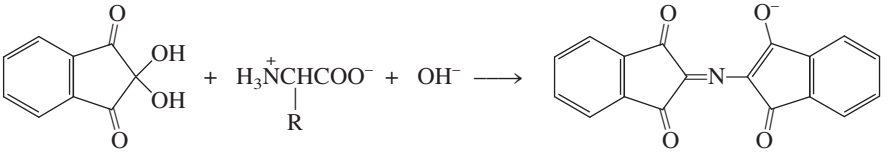
En general, las huellas digitales de una persona adulta duran al menos varios días, pero las de los niños muchas veces se desvanecen en el transcurso de 24 horas. Por esta razón, en casos que implican niños, la investigación de la escena del crimen debe realizarse con mucha rapidez.

* Adaptado con autorización de "The Disappearing Fingerprints" por Deborah Noble, *CHEM MATTERS*. Febrero de 1997, p. 9. Derechos reservados 1997 American Chemical Society.

Indicios químicos

Cuando un dedo toca una superficie, deja un patrón invisible de aceite llamado huella digital latente. Los investigadores forenses deben hacer de una huella digital latente una impresión visible que se pueda fotografiar y después escanear y almacenar para propósitos comparativos. A continuación se muestran algunos métodos comunes para lograrlo.

1. El método que consiste en aplicar polvo: éste es el método tradicional en el cual un polvo fino (por lo general negro de humo, el cual es una forma amorfa del carbono obtenido por descomposición térmica de los hidrocarburos) se espolvorea sobre superficies no porosas. El polvo se pega al sudor, con lo que el patrón de surcos se hace visible. Una mejora de este método es el uso de polvos fluorescentes. ¿Cuáles son las ventajas de esta modificación?
2. El método del yodo: cuando se calienta, el yodo se sublima y su vapor entra en reacción con los enlaces dobles carbono-carbono en las grasas y los aceites, con lo que el patrón de surcos se tiñe de un color café amarillento. Este método se adecua en particular a las huellas dactilares depositadas en objetos porosos como papeles y cartulina. Escriba una ecuación en la que se muestre la reacción del I_2 con grasas y aceites.
3. El método de la ninhidrina: éste es uno de los métodos más populares para la detección de huellas latentes en las superficies absorbentes y porosas como el papel y la madera. Este método está basado en una reacción compleja entre la ninhidrina y los aminoácidos (vea la tabla 25.2) en presencia de una base para producir un compuesto, el cual se vuelve púrpura cuando se calienta. La ecuación sin balancear es



ninhidrina aminoácido púrpura de Ruhemann

donde R es un sustituyente. Como los aminoácidos en el sudor no interactúan con el contenido de celulosa del papel o la madera, esta técnica permite crear impresiones de huellas que pueden tener muchos años de antigüedad. Dibuje las estructuras de resonancia del púrpura de Ruhemann que muestren el movimiento de electrones con flechas curvas.

APÉNDICE 1

Derivación de los nombres de los elementos*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubrimiento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Actinio	Ac	89	(227)	1899	A. Debierne (fr.)	Del gr. *aktis*, haz o rayo
Aluminio	Al	13	26.98	1827	F. Woehler (al.)	Alumbre, el compuesto de aluminio en el cual fue descubierto; se deriva de la locución l. *alumen*, gusto astringente
Americio	Am	95	(243)	1944	A. Ghiorso (EUA) R.A. James (EUA) G.T. Seaborg (EUA) S.G. Thompson (EUA)	De América
Antimonio	Sb	51	121.8	Antigüedad		Del l., *antimonio* (*anti*, opuesto a; *monium*, de condición aislada), así llamado debido a que es una sustancia tangible (metálica) la cual se combina con facilidad; el símbolo proviene del l., *stibium*, marca
Argón	Ar	18	39.95	1894	Lord Raleigh (GB) Sir William Ramsay (GB)	Del gr., *argos*, inactivo
Arsénico	As	33	74.92	1250	Albertus Magnus (al.)	Del gr., *arsenikon*, pigmento amarillo; l., *arsenicum*, oropimento; los griegos usaban el trisulfuro de arsénico como pigmento
Astatino	At	85	(210)	1940	D.R. Corson (EUA) K.R. MacKenzie (EUA) E. Segre (EUA)	Del gr., *astatos*, inestable
Azufre	S	16	32.07	Antigüedad		Del l., *sulphurium* (del sánscrito, *sulvere*)
Bario	Ba	56	137.3	1808	Sir Humphry Davy (GB)	barita, palo pesado derivado del gr. *barys*, pesado
Berilio	Be	4	9.012	1828	F. Woehler (al.) A.A.B. Bussy (fr.)	Del fr. y l., *beryl*, dulce

Fuente: Reimpreso con autorización de "The Elements and Derivation of Their Names and Symbols", G.P. Dinga, *Chemistry* **41** (2), 20-22 (1968). Derechos reservados por American Chemical Society.
* En la época en que esta tabla se redactó, sólo se conocían 103 elementos.
** Las masas atómicas mencionadas aquí corresponden a los valores de 1961 de la Commission on Atomic Weights. Las masas entre paréntesis son de los isótopos más estables o los más comunes.
*** Las abreviaturas son: (ár.) árabe; (au.) austriaco; (hol.) holandés; (fr.) francés; (al.) alemán; (GB) británico; (gr.) griego; (h.) húngaro; (i.) italiano; (l.) latín; (p.) polaco; (r.) ruso; (esp.) español; (sue.) sueco; (EUA) estadounidense.

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Berkelio	Bk	97	(247)	1950	G.T. Seaborg (EUA) S.G. Thompson (EUA) A. Ghiorso (EUA)	Berkeley, California
Bismuto	Bi	83	209.0	1753	Claude Geoffrey (fr.)	Del al., *bismuth*, probablemente una distorsión de *weisse masse* (masa blanca) en la cual se encontró.
Boro	B	5	10.81	1808	Sir Humphrey Davy (GB) J.L. Gay-Lussac (fr.) L.J. Thenard (fr.)	El compuesto bórax, derivado del ár, *buraq*, blanco.
Bromo	Br	35	79.90	1826	A.J. Balard (fr.)	Del gr., *bromos*, hedor
Cadmio	Cd	48	112.4	1817	Fr. Stromeyer (al.)	Del gr., *kadmia*, tierra; del l., *cadmia*, calamina (porque se encontró junto a la calamina)
Calcio	Ca	20	80.08	1808	Sir Humphry Davy (GB)	Del l., *calx*, cal
Californio	Cf	98	(249)	1950	G.T. Seaborg (EUA) S.G. Thompson (EUA) A. Ghiorso (EUA) K. Street, Jr. (EUA)	California
Carbono	C	6	12.01	Antigüedad		Del l., *carbo*, carbón
Cerio	Ce	58	140.1	1803	J.J. Berzelius (sue.) William Hisinger (sue.) M.H. Klaproth (al.)	Del asteroide Ceres
Cesio	Cs	55	132.9	1860	R. Bunsen (al.) G.R. Kirchhoff (al.)	Del l., *caesium*, azul (el cesio se descubrió gracias a sus líneas espectrales, las cuales son azules)
Cloro	Cl	17	35.45	1774	K.W. Scheele (sue.)	Del gr., *chloros*, verde claro
Cobalto	Co	27	58.93	1735	G. Brandt (al.)	Del al., *Kobold*, duende (como la mena producía cobalto en lugar del metal esperado, cobre, esto se atribuyó a los duendes)
Cobre	Cu	29	63.55	Antigüedad		Del l., *cuprum*, cobre, derivado de *cyprium*, isla de Chipre, la principal fuente de cobre en la antigüedad.
Criptón	Kr	36	83.80	1898	Sir William Ramsey (GB) M.W. Travers (GB)	Del gr., *kryptos*, escondido
Cromo	Cr	24	52.00	1797	L.N. Vauquelin (fr.)	Del gr., *chroma*, color (porque se utilizó en la pigmentación)
Curio	Cm	96	(247)	1944	G.T. Seaborg (EUA) R.A. James (EUA) A. Ghiorso (EUA)	Marie y Pierre Curie

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Disprosio	Dy	66	162.5	1886	Lecoq de Boisbaudran (fr.)	Del gr., *dysprositos*, difícil de obtener
Einstenio	Es	99	(254)	1952	A. Ghiorso (EUA)	Albert Einstein
Erbio	Er	68	167.3	1843	C.G. Mosander (sue.)	Ytterby, Suecia, donde se descubrieron muchas tierras raras
Escandio	Sc	21	44.96	1879	L.F. Nilson (sue.)	Escandinavia
Estaño	Sn	50	118.7	Antigüedad		Símbolo, del l. *stannum*, estaño
Estroncio	Sr	38	87.62	1808	Sir Humphrey Daby (GB)	Strontian, Escocia, derivado del mineral estroncionita
Europio	Eu	63	152.0	1896	E. Demarcay (fr.)	Europa
Fermio	Fm	100	(253)	1953	A. Ghiorso (EUA)	Enrico Fermi
Flúor	F	9	19.00	1886	H. Moissan (fr.)	Fluorita mineral, del l., *fluere*, flujo (porque la flourita se utilizaba como un fundente)
Fósforo	P	15	30.97	1669	H. Brandt (al.)	Del gr., *phosphoros*, que lleva un peso ligero
Francio	Fr	87	(223)	1939	Marguerite Perey (fr.)	Francia
Gadolinio	Gd	64	157.3	1880	J.C. Marignac (fr.)	Johan Gadolin, químico finlandés que estudió las tierras raras
Galio	Ga	31	69.72	1875	Lecoq de Boisbaudran (fr.)	Del l., *Gallia*, Francia
Germanio	Ge	32	72.59	1886	Clemens Winkler (al.)	Del l., *Germania*, Alemania
Hafnio	Hf	72	178.5	1923	D. Coster (au.) G. von Hevesey (h.)	Del l., *Hafnia*, Copenhague
Helio	He	2	4.003	1868	P. Jansen (espectr) (fr.) Sir William Ramsey (aslam) (GB)	Del gr., *helios*, sol (porque se descubrió en el espectro del Sol)
Hidrógeno	H	1	1.008	1766	Sir Henry Cavendish (GB)	Del gr., *hydro*, agua; *genes*, formación (debido a que produce agua cuando entra en combustión con el oxígeno)
Hierro	Fe	26	55.85	Antigüedad		Del l., *ferrum*, hierro
Holmio	Ho	67	164.9	1879	P.T. Cleve (sue.)	Del l., *Holmia*, Estocolmo
Indio	In	49	114.8	1863	F. Reich (al.) T. Ritcher (al.)	Índigo, por sus líneas de color azul índigo en el espectro
Iridio	Ir	77	192.2	1803	S. Tennant (GB)	Del L., *iris*, arco iris
Iterbio	Yb	70	173.0	1907	G. Urbain (fr.)	Ytterby, suecia
Itrio	Y	39	88.91	1843	C.G. Mosander (sue.)	Ytterby, Suecia
Lantano	La	57	138.9	1839	C.G. Mosander (sue.)	Del gr., *lanthanein*, oculto

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Laurencio	Lr	103	(257)	1961	A. Ghiorso (EUA) T. Sikkeland (EUA) A.E. Larch (EUA) R.M. Latimer (EUA)	E.O. Lawrence (EUA), inventor del ciclotrón
Litio	Li	3	6.941	1817	A. Arfvedson (sue.)	Del gr., *lithos*, piedra (debido a que se presenta en las rocas)
Lutecio	Lu	71	175.0	1907	G. Urbain (fr.) C.A. von Welsbach (au.)	*Luteria*, nombre antiguo de París
Magnesio	Mg	12	24.31	1808	Sir Humphrey Davy (GB)	*Magnesia*, un distrito en Thessaly, posiblemente derivado del l., *magnesia*
Manganeso	Mn	25	54.94	1774	J.G. Gahn (sue.)	Del l., *magnes*, imán
Mendelevio	Md	101	(256)	1955	A. Ghiorso (EUA) G.R. Choppin (EUA) G.T. Seaborg (EUA) B.G. Harvey (EUA) S.G. Thompson (EUA)	Mendeleev, químico ruso que preparó la tabla periódica y predijo las propiedades de los elementos que no se habían descubierto en ese entonces
Mercurio	Hg	80	200.6	Antigüedad		Símbolo, del l. *hydrargyrum*, plata líquida
Molibdeno	Mo	42	95.94	1778	G.W. Scheele (sue.)	Del gr., *molybdos*, plomo
Neodimio	Nd	60	144.2	1885	C.A. von Welsbach (au.)	Del gr., *neos*, nuevo; *didymos*, gemelo
Neón	Ne	10	20.18	1898	Sir William Ramsey (GB) M.W. Travers (GB)	Del gr., *neos*, nuevo
Neptunio	Np	93	(237)	1940	E.M. McMillan (EUA) P.H. Abelson (EUA)	Planeta Neptuno
Niobio	Nb	41	92.91	1801	Charles Hatchett (GB)	Del gr. *Niobe*, hija de Tantalus (el niobio fue considerado idéntico al tántalo, llamado así por *Tantalus*, hasta 1884)
Níquel	Ni	28	58.69	1751	A.F. Cronstedt (sue.)	Del sueco, *kopparnickel*, cobre falso; también del alemán, *nickel*, que se refiere al diablo que impidió que el cobre se extrajera de las minas de níquel
Nitrógeno	N	7	14.01	1772	Daniel Rutherford (GB)	Del fr., *nitrogene*, derivado del l., *nitrum*, sosa nativa, o del gr., *nitron*, sosa nativa, y del gr. *genes*, formación
Nobelio	No	102	(253)	1958	A. Ghiorso (EUA) T. Sikkeland (EUA) J.R. Walton (EUA) G.T. Seaborg (EUA)	Alfred Nobel

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Oro	Au	79	197.0	Antigüedad		Del l., *aurum*, aurora brillante
Osmio	Os	76	190.2	1803	S. Tennant (GB)	Del gr., *osme*, olor
Oxígeno	O	8	16.00	1774	Joseph Priestley (GB) C.W. Scheele (sue.)	Del fr., *oxygene*, generador de ácido, derivado del gr., *oxys*, ácido y del l. *genes*, formación (debido a que una vez se consideró como una parte de todos los ácidos)
Paladio	Pd	46	106.4	1803	W.H. Wollaston (GB)	Asteroide Palas
Plata	Ag	47	107.9	Antigüedad		Símbolo, del l., *argentum*, plata
Platino	Pt	78	195.1	1735 1741	A. de Ulloa (esp.) Charles Wood (GB)	Del esp., *platina*, plata
Plomo	Pb	82	207.2	Antigüedad		Símbolo, del l., *plumbum*, plomo, que significa pesado
Plutonio	Pu	94	(242)	1940	G.T. Seaborg (EUA) E.M. McMillan (EUA) J.W. Kennedy (EUA) A.C. Wahl (EUA)	Planeta Plutón
Polonio	Po	84	(210)	1898	Marie Curie (p.)	Polonia
Potasio	K	19	39.10	1807	Sir Humphrey Davy (GB)	Símbolo, del l. *kalium*, potasa
Praseodimio	Pr	59	140.9	1885	C.A. von Welsbach (au.)	Del gr., *prasios*, verde; *didymos*, gemelo
Prometio	Pm	61	(147)	1945	J.A. Marinsky (EUA) L.E. Glendenin (EUA) C.D. Coryell (EUA)	De la mitología gr., *Prometheus*, el titán griego que robó el fuego del cielo
Protactinio	Pa	91	(231)	1917	O. Hahn (al.) L. Meitner (au.)	Del gr., *protos*, primero; *actinium* (porque se desintegra en actinio)
Radio	Ra	88	(226)	1898	Pierre y Marie Curie (fr., p.)	Del l., *radius*, rayo
Radón	Rn	86	(222)	1900	F.E. Dorn (al.)	Derivado del radio
Renio	Re	75	186.2	1925	W. Noddack (al.) Tacke (al.) Otto Berg (al.)	Del l., *Rhenus*, Rin
Rodio	Rh	45	102.9	1804	W.H. Wollaston (GB)	Del gr., *rhodon*, rosa (porque algunas de sus sales son de color rosado)
Rubidio	Rb	37	85.47	1861	R.W. Bunsen (al.) G. Kirchhoff (al.)	Del l., *rubidius*, rojo oscuro (descubierto con el espectroscopio, su espectro muestra líneas rojas)
Rutenio	Ru	44	101.1	1844	K.K. Klaus (r.)	Del l., *Ruthenia*, Rusia
Samario	Sm	62	150.4	1879	Lecoq de Boisbaurdran (fr.)	De Samarskite, de Samarski, ingeniero ruso

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Selenio	Se	34	78.96	1817	J.J. Berzelius (sue.)	Del gr., *selene*, Luna (debido a que se parece al telurio, nombrado así por la Tierra)
Silicio	Si	14	28.09	1824	J.J. Berzelius (sue.)	Del l., *silex*, *silicis*, pedernal
Sodio	Na	11	22.99	1807	Sir Humphrey Daby (GB)	Del l., *sodanum*, remedio para el dolor de cabeza, símbolo, del l., *natrium*, carbonato de sodio
Talio	Tl	81	204.4	1861	Sir William Crookes (GB)	Del gr., *thallos*, una rama germinando (porque su espectro muestra una brillante línea verde)
Tántalo	Ta	73	180.9	1802	A.G. Ekeberg (sue.)	De la mitología gr., *Tantalus*, por la dificultad para aislarlo
Tecnecio	Tc	43	(99)	1937	C. Perrier (i.)	Del gr. *Technetos*, artificial (porque fue el primer elemento artificial)
Telurio	Te	52	127.6	1782	F.J. Müller (au.)	Del l., *tellus*, tierra
Terbio	Tb	65	158.9	1843	C.G. Mosander (sue.)	Ytterby, Suecia
Titanio	Ti	22	47.88	1791	W. Gregor (GB)	Del gr. gigantes, los titanes, y del l., *titans*, deidades gigantes
Torio	Th	90	232.0	1828	J.J. Berzelius (sue.)	Torita mineral, derivada de *Thor*, dios noruego de la guerra
Tulio	Tm	69	168.9	1879	P.T. Cleve (sue.)	*Thule*, nombre antiguo de Escandinavia
Tungsteno	W	74	183.9	1783	J.J. y F. de Elhuyar (esp.)	Suecia, *tung sten*, piedra pesada; símbolo, wolframita, un mineral
Uranio	U	92	238.0	1789 1841	M.H. Klaproth (al.) E.M. Peligot (fr.)	Planeta Urano
Vanadio	V	23	50.94	1801 1830	A.M. del Río (esp.) N.G. Sefstrom (sue.)	*Vanadis*, diosa noruega del amor y la belleza
Xenón	Xe	54	131.3	1898	Sir William Ramsay (GB) M.W. Travers (GB)	Del gr., *xenos*, extraño
Yodo	I	53	126.9	1811	B. Courois (fr.)	Del gr., *iodes*, violeta
Zinc	Zn	30	65.39	1746	A.S. Marggraf (al.)	Del gr., *zink*, de origen oscuro
Zirconio	Zr	40	91.22	1789	M.H. Klaproth (al.)	Circón, en el cual se encontró, derivó del árabe *zargum*, color dorado

APÉNDICE 2

Unidades para la constante de los gases

En este apéndice se verá cómo la constante de los gases R puede expresarse en unidades J/K · mol. El primer paso es derivar una relación entre atm y pascal. Se comienza con

$$\begin{aligned}\text{presión} &= \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{masa} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{volumen} \times \text{densidad} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \text{longitud} \times \text{densidad} \times \text{aceleración}\end{aligned}$$

Por definición, la atmósfera estándar es la presión que una columna de mercurio de exactamente 76 cm de altura, de densidad 13.5951 g/cm^3, ejerce en un lugar donde la aceleración debida a la gravedad es de 980.665 cm/s^2. No obstante, para expresar la presión en N/m^2 es necesario escribir

$$\begin{aligned}\text{densidad de mercurio} &= 1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3 \\ \text{aceleración debida a la gravedad} &= 9.80665 \text{ m/s}^2\end{aligned}$$

La atmósfera estándar está dada por

$$\begin{aligned}1 \text{ atm} &= (0.76 \text{ m Hg})(1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3)(9.80665 \text{ m/s}^2) \\ &= 101\,325 \text{ kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2 \\ &= 101\,325 \text{ N/m}^2 \\ &= 101\,325 \text{ Pa}\end{aligned}$$

La constante de los gases R está dada por 0.082057 L · atm/K · mol. Mediante los factores de conversión se tiene

$$\begin{aligned}1 \text{ L} &= 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ 1 \text{ atm} &= 101\,325 \text{ N/m}^2\end{aligned}$$

se escribe

$$\begin{aligned}R &= \left(0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}}\right)\left(\frac{101\,325 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}}\right) \\ &= 8.314 \frac{\text{N m}}{\text{K mol}} \\ &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}1 \text{ L} \cdot \text{atm} &= (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(101\,325 \text{ N/m}^2) \\ &= 101.3 \text{ N m} \\ &= 101.3 \text{ J}\end{aligned}$$

APÉNDICE 3

Datos termodinámicos a 1 atm y 25°C*

Sustancias inorgánicas

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Ag(s)$	0	0	42.7
$Ag^+(ac)$	105.9	77.1	73.9
$AgCl(s)$	−127.0	−109.7	96.1
$AgBr(s)$	−99.5	−95.9	107.1
$AgI(s)$	−62.4	−66.3	114.2
$AgNO_3(s)$	−123.1	−32.2	140.9
$Al(s)$	0	0	28.3
$Al^{3+}(ac)$	−524.7	−481.2	−313.38
$Al_2O_3(s)$	−1669.8	−1576.4	50.99
$As(s)$	0	0	35.15
$AsO_4^{3-}(ac)$	−870.3	−635.97	−144.77
$AsH_3(g)$	171.5		
$H_3AsO_4(s)$	−900.4		
$Au(s)$	0	0	47.7
$Au_2O_3(s)$	80.8	163.2	125.5
$AuCl(s)$	−35.2		
$AuCl_3(s)$	−118.4		
$B(s)$	0	0	6.5
$B_2O_3(s)$	−1263.6	−1184.1	54.0
$H_3BO_3(s)$	−1087.9	−963.16	89.58
$H_3BO_3(ac)$	−1067.8	−963.3	159.8
$Ba(s)$	0	0	66.9
$Ba^{2+}(ac)$	−538.4	−560.66	12.55
$BaO(s)$	−558.2	−528.4	70.3
$BaCl_2(s)$	−860.1	−810.66	125.5
$BaSO_4(s)$	−1464.4	−1353.1	132.2
$BaCO_3(s)$	−1218.8	−1138.9	112.1
$Be(s)$	0	0	9.5
$BeO(s)$	−610.9	−581.58	14.1
$Br_2(l)$	0	0	152.3
$Br^-(ac)$	−120.9	−102.8	80.7
$HBr(g)$	−36.2	−53.2	198.48
C(grafito)	0	0	5.69
C(diamante)	1.90	2.87	2.4
$CO(g)$	−110.5	−137.3	197.9
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.6
$CO_2(ac)$	−412.9	−386.2	121.3
$CO_3^{2-}(ac)$	−676.3	−528.1	−53.1

* Las cantidades termodinámicas de los iones están basadas en los estados de referencia: $\Delta H_f^\circ[H^+(ac)] = 0$, $\Delta G_f^\circ[H^+(ac)] = 0$, y $S^\circ[H^+(ac)] = 0$.

(*continúa*)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$HCO_3^-(ac)$	−691.1	−587.1	94.98
$H_2CO_3(ac)$	−699.7	−623.2	187.4
$CS_2(g)$	115.3	65.1	237.8
$CS_2(l)$	87.3	63.6	151.0
$HCN(ac)$	105.4	112.1	128.9
$CN^-(ac)$	151.0	165.69	117.99
$(NH_2)_2CO(s)$	−333.19	−197.15	104.6
$(NH_2)_2CO(ac)$	−319.2	−203.84	173.85
$Ca(s)$	0	0	41.6
$Ca^{2+}(ac)$	−542.96	−553.0	−55.2
$CaO(s)$	−635.6	−604.2	39.8
$Ca(OH)_2(s)$	−986.6	−896.8	83.4
$CaF_2(s)$	−1 214.6	−1 161.9	68.87
$CaCl_2(s)$	−794.96	−750.19	113.8
$CaSO_4(s)$	−1 432.69	−1 320.3	106.69
$CaCO_3(s)$	−1 206.9	−1 128.8	92.9
$Cd(s)$	0	0	51.46
$Cd^{2+}(ac)$	−72.38	−77.7	−61.09
$CdO(s)$	−254.6	−225.06	54.8
$CdCl_2(s)$	−389.1	−342.59	118.4
$CdSO_4(s)$	−926.17	−820.2	137.2
$Cl_2(g)$	0	0	223.0
$Cl^-(ac)$	−167.2	−131.2	56.5
$HCl(g)$	−92.3	−95.27	187.0
$Co(s)$	0	0	28.45
$Co^{2+}(ac)$	−67.36	−51.46	155.2
$CoO(s)$	−239.3	−213.38	43.9
$Cr(s)$	0	0	23.77
$Cr^{2+}(ac)$	−138.9		
$Cr_2O_3(s)$	−1 128.4	−1 046.8	81.17
$CrO_4^{2-}(ac)$	−863.16	−706.26	38.49
$Cr_2O_7^{2-}(ac)$	−1 460.6	−1 257.29	213.8
$Cs(s)$	0	0	82.8
$Cs^+(ac)$	−247.69	−282.0	133.05
$Cu(s)$	0	0	33.3
$Cu^+(ac)$	51.88	50.2	−26.4
$Cu^{2+}(ac)$	64.39	64.98	−99.6
$CuO(s)$	−155.2	−127.2	43.5
$Cu_2O(s)$	−166.69	−146.36	100.8
$CuCl(s)$	−134.7	−118.8	91.6
$CuCl_2(s)$	−205.85	?	?
$CuS(s)$	−48.5	−49.0	66.5
$CuSO_4(s)$	−769.86	−661.9	113.39
$F_2(g)$	0	0	203.34
$F^-(ac)$	−329.1	−276.48	−9.6
$HF(g)$	−271.6	−270.7	173.5
$Fe(s)$	0	0	27.2
$Fe^{2+}(ac)$	−87.86	−84.9	−113.39

(*continúa*)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Fe^{3+}(ac)$	−47.7	−10.5	−293.3
$FeO(s)$	−272.0	−255.2	60.8
$Fe_2O_3(s)$	−822.2	−741.0	90.0
$Fe(OH)_2(s)$	−568.19	−483.55	79.5
$Fe(OH)_3(s)$	−824.25	?	?
$H(g)$	218.2	203.2	114.6
$H_2(g)$	0	0	131.0
$H^+(ac)$	0	0	0
$OH^-(ac)$	−229.94	−157.30	−10.5
$H_2O(g)$	−241.8	−228.6	188.7
$H_2O(l)$	−285.8	−237.2	69.9
$H_2O_2(l)$	−187.6	−118.1	?
$Hg(l)$	0	0	77.4
$Hg^{2+}(ac)$		−164.38	
$HgO(s)$	−90.7	−58.5	72.0
$HgCl_2(s)$	−230.1		
$Hg_2Cl_2(s)$	−264.9	−210.66	196.2
$HgS(s)$	−58.16	−48.8	77.8
$HgSO_4(s)$	−704.17		
$Hg_2SO_4(s)$	−741.99	−623.92	200.75
$I_2(s)$	0	0	116.7
$I^-(ac)$	−55.9	−51.67	109.37
$HI(g)$	25.9	1.30	206.3
$K(s)$	0	0	63.6
$K^+(ac)$	−251.2	−282.28	102.5
$KOH(s)$	−425.85		
$KCl(s)$	−435.87	−408.3	82.68
$KClO_3(s)$	−391.20	−289.9	142.97
$KClO_4(s)$	−433.46	−304.18	151.0
$KBr(s)$	−392.17	−379.2	96.4
$KI(s)$	−327.65	−322.29	104.35
$KNO_3(s)$	−492.7	−393.1	132.9
$Li(s)$	0	0	28.0
$Li^+(ac)$	−278.46	−293.8	14.2
$Li_2O(s)$	−595.8	?	?
$LiOH(s)$	−487.2	−443.9	50.2
$Mg(s)$	0	0	32.5
$Mg^{2+}(ac)$	−461.96	−456.0	−117.99
$MgO(s)$	−601.8	−569.6	26.78
$Mg(OH)_2(s)$	−924.66	−833.75	63.1
$MgCl_2(s)$	−641.8	−592.3	89.5
$MgSO_4(s)$	−1278.2	−1173.6	91.6
$MgCO_3(s)$	−1112.9	−1029.3	65.69
$Mn(s)$	0	0	31.76
$Mn^{2+}(ac)$	−218.8	−223.4	−83.68
$MnO_2(s)$	−520.9	−466.1	53.1
$N_2(g)$	0	0	191.5
$N_3^-(ac)$	245.18	?	?

(*continúa*)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$NH_3(g)$	−46.3	−16.6	193.0
$NH_4^+(ac)$	−132.80	−79.5	112.8
$NH_4Cl(s)$	−315.39	−203.89	94.56
$NH_3(ac)$	−80.3	−26.5	111.3
$N_2H_4(l)$	50.4		
$NO(g)$	90.4	86.7	210.6
$NO_2(g)$	33.85	51.8	240.46
$N_2O_4(g)$	9.66	98.29	304.3
$N_2O(g)$	81.56	103.6	219.99
$HNO_2(ac)$	−118.8	−53.6	
$HNO_3(l)$	−173.2	−79.9	155.6
$NO_3^-(ac)$	−206.57	−110.5	146.4
$Na(s)$	0	0	51.05
$Na^+(ac)$	−239.66	−261.87	60.25
$Na_2O(s)$	−415.9	−376.56	72.8
$NaCl(s)$	−411.0	−384.0	72.38
$NaI(s)$	−288.0		
$Na_2SO_4(s)$	−1 384.49	−1 266.8	149.49
$NaNO_3(s)$	−466.68	−365.89	116.3
$Na_2CO_3(s)$	−1 130.9	−1 047.67	135.98
$NaHCO_3(s)$	−947.68	−851.86	102.09
$Ni(s)$	0	0	30.1
$Ni^{2+}(ac)$	−64.0	−46.4	−159.4
$NiO(s)$	−244.35	−216.3	38.58
$Ni(OH)_2(s)$	−538.06	−453.1	79.5
$O(g)$	249.4	230.1	160.95
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(ac)$	−12.09	16.3	110.88
$O_3(g)$	142.2	163.4	237.6
P(blanco)	0	0	44.0
P(rojo)	−18.4	13.8	29.3
$PO_4^{3-}(ac)$	−1 284.07	−1 025.59	−217.57
$P_4O_{10}(s)$	−3 012.48		
$PH_3(g)$	9.25	18.2	210.0
$HPO_4^{2-}(ac)$	−1 298.7	−1 094.1	−35.98
$H_2PO_4^-(ac)$	−1 302.48	−1 135.1	89.1
$Pb(s)$	0	0	64.89
$Pb^{2+}(ac)$	1.6	−24.3	21.3
$PbO(s)$	−217.86	−188.49	69.45
$PbO_2(s)$	−276.65	−218.99	76.57
$PbCl_2(s)$	−359.2	−313.97	136.4
$PbS(s)$	−94.3	−92.68	91.2
$PbSO_4(s)$	−918.4	−811.2	147.28
$Pt(s)$	0	0	41.84
$PtCl_4^{2-}(ac)$	−516.3	−384.5	175.7
$Rb(s)$	0	0	69.45
$Rb^+(ac)$	−246.4	−282.2	124.27
S(rómbico)	0	0	31.88

(*continúa*)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
S(monoclínico)	0.30	0.10	32.55
$SO_2(g)$	−296.4	−300.4	248.5
$SO_3(g)$	−395.2	−370.4	256.2
$SO_3^{2-}(ac)$	−624.25	−497.06	43.5
$SO_4^{2-}(ac)$	−907.5	−741.99	17.15
$H_2S(g)$	−20.15	−33.0	205.64
$HSO_3^-(ac)$	−627.98	−527.3	132.38
$HSO_4^-(ac)$	−885.75	−752.87	126.86
$H_2SO_4(l)$	−811.3	?	?
$SF_6(g)$	−1096.2	?	?
$Si(s)$	0	0	18.70
$SiO_2(s)$	−859.3	−805.0	41.84
$Sr(s)$	0	0	54.39
$Sr^{2+}(ac)$	−545.5	−557.3	−39.33
$SrCl_2(s)$	−828.4	−781.15	117.15
$SrSO_4(s)$	−1444.74	−1334.28	121.75
$SrCO_3(s)$	−1218.38	−1137.6	97.07
$Zn(s)$	0	0	41.6
$Zn^{2+}(ac)$	−152.4	−147.2	−106.48
$ZnO(s)$	−348.0	−318.2	43.9
$ZnCl_2(s)$	−415.89	−369.26	108.37
$ZnS(s)$	−202.9	−198.3	57.7
$ZnSO_4(s)$	−978.6	−871.6	124.7

Sustancias orgánicas

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Acetaldehído (g)	CH_3CHO	−166.35	−139.08	264.2
Acetileno (g)	C_2H_2	226.6	209.2	200.8
Acetona (l)	CH_3COCH_3	−246.8	−153.55	198.7
Ácido acético (l)	CH_3COOH	−484.2	−389.45	159.8
Ácido fórmico (l)	$HCOOH$	−409.2	−346.0	129.0
Benceno (l)	C_6H_6	49.04	124.5	172.8
Butano (g)	C_4H_{10}	−124.7	−15.7	310.0
Etano (g)	C_2H_6	−84.7	−32.89	229.5
Etanol (l)	C_2H_5OH	−276.98	−174.18	161.0
Etileno (g)	C_2H_4	52.3	68.1	219.5
Glucosa (s)	$C_6H_{12}O_6$	−1274.5	−910.56	212.1
Metano (g)	CH_4	−74.85	−50.8	186.2
Metanol (l)	CH_3OH	−238.7	−166.3	126.8
Propano (g)	C_3H_8	−103.9	−23.5	269.9
Sacarosa (s)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	−2221.7	−1544.3	360.2

APÉNDICE 4

Operaciones matemáticas

Logaritmos

Logaritmos comunes

El concepto de logaritmos es una extensión del concepto de exponentes, el cual se analizó en el capítulo 1. El logaritmo *común*, o base-10 de cualquier número, es la potencia a la cual 10 debe elevarse para igualar el número. Los siguientes ejemplos ilustran esta relación:

Logaritmo	Exponente
$\text{Log } 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\text{Log } 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\text{Log } 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\text{Log } 10^{-1} = -1$	$10^{-1} = 0.1$
$\text{Log } 10^{-2} = -2$	$10^{-2} = 0.01$

En cada caso, el logaritmo del número se puede obtener mediante análisis.

Debido a que los logaritmos de los números son exponentes, tienen las mismas propiedades que éstos. Así se tiene que

Logaritmo	Exponente
$\log AB = \log A + \log B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$	$\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$

Además, los $A^n = n \log A$.

Ahora suponga que se desea encontrar el logaritmo común de 6.7×10^{-4}. En la mayor parte de las calculadoras electrónicas, el número se ingresa primero y después se presiona la tecla log. Esta operación da el siguiente resultado

$$\log 6.7 \times 10^{-4} = -3.17$$

Observe que hay tantos dígitos *después* del punto decimal como cifras significativas en el número original. El número original tiene dos cifras significativas y el "17" en –3.17 implica que el log tiene dos cifras significativas. El "3" en –3.17 sólo sirve para localizar el punto decimal en el número 6.7×10^{-4}. Otros ejemplos son

Número	Logaritmo común
62	1.79
0.872	–0.0595
1.0×10^{-7}	–7.00

Algunas veces (como en el caso de los cálculos del pH) es necesario obtener el número cuyo logaritmo se conoce. Este procedimiento se conoce como sacar el antilogaritmo; esto simplemente es lo contrario de sacar el logaritmo de un número. Suponga que en determinado cálculo se tiene que pH = 1.46 y se pide que se calcule $[H^+]$. Con base en la definición del pH ($pH = -\log [H^+]$) se puede escribir

$$[H^+] = 10^{-1.46}$$

Muchas calculadoras tienen una tecla $\log^{-1}$ o INV log para obtener los antilogaritmos. Otras calculadoras tienen una tecla 10^x o y^x (donde x corresponde a –1.46 en este ejemplo y y es 10 para el logaritmo base-10). Por tanto, se tiene que $[H^+] = 0.035\ M$.

Logaritmos naturales

Los logaritmos que se sacan en base e en lugar de en base 10 se conocen como logaritmos naturales (designados por ln o $\log_e$); e es igual a 2.7183. La relación entre logaritmos comunes y logaritmos naturales es como sigue:

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 & 10^1 &= 10 \\ \ln 10 &= 2.303 & e^{2.303} &= 10 \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Por ejemplo, para encontrar el logaritmo natural de 2.27, primero se ingresa el número en la calculadora electrónica y después se presiona la tecla ln para obtener

$$\ln 2.27 = 0.820$$

Si no se tiene la tecla ln, se puede hacer lo siguiente:

$$\begin{aligned} 2.303 \log 2.27 &= 2.303 \times 0.356 \\ &= 0.820 \end{aligned}$$

Algunas veces se conoce el logaritmo natural y se pide que se encuentre el número que representa. Por ejemplo,

$$\ln x = 59.7$$

En muchas calculadoras, simplemente se ingresa el número y se presiona la tecla e:

$$x = e^{59.7} = 8 \times 10^{25}$$

La ecuación cuadrática

La ecuación cuadrática tiene la siguiente forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Si se conocen los coeficientes a, b y c, entonces x estará dada por

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Suponga que se tiene la siguiente ecuación cuadrática:

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

Para encontrar el valor de x, se escribe

$$\begin{aligned} x &= \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)} \\ &= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4} \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$x = \frac{-5 + 11}{4} = \frac{3}{2}$$

y

$$x = \frac{-5 - 11}{4} = -4$$

RESPUESTAS a problemas pares

CAPÍTULO 1

1.8 *a*) Cambio físico. *b*) Cambio químico. *c*) Cambio físico. *d*) Cambio químico. *e*) Cambio físico. **1.10** *a*) K. *b*) Sn. *c*) Cr. *d*) B. *e*) Ba. *f*) Pu. *g*) S. *h*) Ar. *i*) Hg. **1.12** *a*) Mezcla homogénea. *b*) Elemento. *c*) Compuesto. *d*) Mezcla homogénea. *e*) Mezcla heterogénea. *f*) Mezcla homogénea. *g*) Mezcla heterogénea. **1.14** *a*) Químicas. *b*) Químicas. *c*) Físicas. *d*) Físicas. *e*) Químicas.

CAPÍTULO 2

2.8 0.12 mi. **2.14** 145. **2.16** N(7,8,7); S(16,17,16);Cu(29,34,29); Sr(38,46,38);Ba(56,74,56); W(74,112,74); Hg(80,122,80). **2.18** *a*) ${}^{186}_{74}$W. *b*) ${}^{201}_{80}$Hg. **2.24** *a*) El carácter metálico aumenta conforme se desciende por el grupo. *b*) El carácter metálico disminuye de izquierda a derecha. **2.26** F y Cl; Na y K; P y N. **2.32** *a*) Molécula y compuesto diatómico. *b*) Molécula y compuesto poliatómico. *c*) Molécula y elemento poliatómico. **2.34** *a*) H_2 y F_2. *b*) HCl y CO. *c*) S_8 y P_4. *d*) H_2O y $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa). **2.36** (protones, electrones): K^+(19,18); Mg^{2+}(12,10); Fe^{3+}(26,23); Br^-(35,36); Mn^{2+}(25,23); C^{4-}(6,10); Cu^{2+}(29,27). **2.44** *a*) CuBr. *b*) Mn_2O_3. *c*)Hg_2I_2. *d*) $Mg_3(PO_4)_2$. **2.46** *a*) $AlBr_3$. *b*) $NaSO_2$. *c*)N_2O_5. *d*) $K_2Cr_2O_7$. **2.48** C_2H_6O. **2.50** Iónico: NaBr, BaF_2, CsCl. Molecular: CH_4, CCl_4, ICl, NF_3. **2.58** *a*) Hipoclorito de potasio. *b*) Carbonato de plata. *c*) Cloruro de hierro (II). *d*) Permanganato de potasio. *e*) Clorato de cesio. *f*) Ácido hipoyodoso. *g*) Óxido férrico (II). *h*) Óxido férrico (III). *i*) Cloruro de titanio (IV). *j*) Hidruro de sodio. *k*) Nitruro de litio. *l*) Óxido de sodio. *m*) Peróxido de sodio. *n*) Cloruro férrico (III) hexahidratado. **2.60** *a*) CuCN. *b*) $Sr(ClO_2)_2$. *c*) $HBrO_4$. *d*) HI. *e*) $Na_2(NH_4)PO_4$. *f*) $PbCO_3$. *g*)SnF_2. *h*) P_4S_{10}. *i*) HgO. *j*) Hg_2I_2. *k*)SeF_6. **2.62** C-12 y C-13. **2.64** I^-. **2.66** NaCl es un compuesto iónico. **2.68** Elemento: *b*), *c*), *e*), *f*), *g*), *j*), *k*). Moléculas *b*), *f*) *g*), *k*). Compuestos: *i*), l). Compuestos y moléculas *a*), *d*), *h*). **2.70** *a*) Ne:10 p,10 n. *b*) Cu: 29 p, 34 n. *c*) Ag: 47 p, 60 n. *d*) W: 74 p, 108 n. *e*) Po: 84 p. 119 n. *f*) Pu: 94 p, 140 n. **2.72** *a*) La magnitud de la dispersión de la partícula α depende del número de protones presentes. *b*) Densidad del núcleo: 3.25×10^{14} g/cm^3; densidad del espacio ocupado por electrones 3.72×10^{-4} g/cm^3. El resultado soporta el modelo de Rutherford. **2.74** *a*) $(NH_4)_2CO_3$. *b*) $Ca(OH)_2$. *c*) CdS. *d*) $ZnCr_2O_7$. **2.76** *a*) Compuestos iónicos formados entre elementos metálicos y no metálicos. *b*) Metales de transición. **2.78** ^{23}Na. **2.80** Hg y Br_2. **2.82** H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. **2.84** No reactivo. He, Ne y Ar son químicamente inertes. **2.86** Ra es un producto de la desintegración radiactiva de U-238. **2.88** Argentina. **2.90** *a*) NaH, hidruro de sodio. *b*) B_2O_3, óxido de boro. *c*) Na_2S, sulfuro de sodio. *d*) AlF_3, fluoruro de aluminio. *e*) OF_2, difluoruro de oxígeno. *f*) $SrCl_2$, cloruro de estroncio. **2.92** NF_3 (trifluoruro de nitrógeno), PBr_5 (pentabromuro de fósforo), SCl_2 (dicloruro de azufre). **2.94** 1er. renglón: Mg^{2+}, HCO_3^-, $Mg(HCO_3)_2$, 2o. renglón: Sr^{2+}, Cl^-, cloruro de estroncio. 3er. renglón: $Fe(NO_2)_3$, Nitrito férrico(III). 4o. renglón: Mn^{2+}, ClO_3^-, $Mn(ClO_3)_2$. 5o. renglón: Sn^{4+}, Br^-, bromuro de estaño(IV). 6o. renglón: $Co_3(PO_4)_2$, fosfato de cobalto(II). 7o. renglón: Hg_2I_2, yoduro de mercurio(I). 8o. renglón: Cu^+, CO_3^{2-}, carbonato de cobre(I). 9o. renglón: Li^+, N^{3-}, Li_3N. 10o. renglón: Al_2S_3, sulfuro de aluminio. **2.96** 1.91×10^{-8} g. La masa es demasiado pequeña para ser detectada. **2.98** *a*) El volumen de una esfera está dado por $V = (4/3)\pi r^3$. El volumen también es proporcional al número de neutrones y protones presentes, o el número de masa A. Por lo tanto, $r^3 \propto A$, o $r \propto A^{1/3}$. *b*) 5.1×10^{-44} m^3. *c*) El núcleo ocupa sólo 3.5×10^{-13}% del volumen del átomo. El resultado apoya el modelo de Rutherford. **2.100** *a*) Sí. *b*) Etano: CH_3 y C_2H_6. Acetileno: CH y C_2H_2. **2.102** Manganeso (Mn). **2.104** De izquierda a derecha: ácido clorhídrico, ácido nitroso, ácido cianhídrico y ácido sulfúrico.

CAPÍTULO 3

3.6 7.5% y 92.5%. **3.8** 5.1×10^{24} uma. **3.12** 5.8×10^3 años luz. **3.14** 9.96×10^{-15} moles de Co. **3.16** 3.01×10^3 g Au. **3.18** *a*) 1.244×10^{-22} g/As átomos. *b*) 9.746×10^{-23} g/Ni átomos. **3.20** 2.98×10^{22} átomos de Cu. **3.22** Pb. **3.24** *a*) 73.89 g. *b*) 76.15 g. *c*) 119.37 g. *d*) 176.12 g. *e*) 101.11 g. *f*) 100.95 g. **3.26** 6.69×10^{21} moléculas de C_2H_6. **3.28** N: 3.37×10^{26} átomos; C: 1.69×10^{26} átomos; O: 1.69×10^{26} átomos; H: 6.74×10^{26} átomos. **3.30** 8.56×10^{22} moléculas. **3.34** 7. **3.40** C: 10.06%; H: 0.8442%; Cl: 89.07%. **3.42** NH_3. **3.44** $C_2H_3NO_5$. **3.46** 39.3 g S. **3.48** 5.97 g F. **3.50** *a*) CH_2O. *b*) KCN. **3.52** C_6H_6. **3.54** $C_5H_8O_4NNa$. **3.60** *a*) $2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$. *b*) $2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2$. *c*) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. *d*) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. *e*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. *f*) $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$. *g*) $2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$. *h*) $2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$. *i*) $CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$. *j*) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$. *k*) $Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$. *l*) $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$. *m*) $S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$. *n*) $2NH_3 + 3CuO \longrightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$. **3.64** *d*) **3.66** 1.01 mol. **3.68** 20 moles. **3.70** *a*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. *b*) 78.3 g. **3.72** 255.9 g; 0.324 L. **3.74** 0.294 moles. **3.76** *a*) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. *b*) 20 g N_2O. **3.78** 18.0 g. **3.82** N_2; 1 H_2 y 6 NH_3. **3.84** O_3; 0.709 g NO_2; 6.9×10^{-3} moles NO. **3.86** HCl; 23.4 g. **3.90** *a*) 7.05 g. *b*) 92.9%. **3.92** 3.48×10^3 g. **3.94** 8.55 g; 76.6%. **3.96** *b*). **3.98** Cl_2O_7. **3.100** *a*) 0.212 moles. *b*) 0.424 moles. **3.102** 18. **3.104** 2.4×10^{23} átomos. **3.106** 65.4 uma; Zn. **3.108** 89.5%. **3.110** CH_2O; $C_6H_{12}O_6$. **3.112** 51.9 g/mol; Cr. **3.114** 1.6×10^4 g/mol. **3.116** NaBr: 24.0%; Na_2SO_4: 76.0%. **3.118** Ca: 38.76%; P: 19.97%; O: 41.26%. **3.120** Sí. **3.122** 2.01×10^{21} moléculas. **3.124** 16.00 uma. **3.126** *e*). **3.128** $PtCl_2$; $PtCl_4$. **3.130** *a*) X: MnO_2; Y: Mn_3O_4. *b*) $3MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$. **3.132** 6.1×10^5 toneladas. **3.134** $C_3H_2ClF_5O$. C: 19.53%; H: 1.09%; Cl: 19.21%; F: 51.49%; O: 8.67%. **3.136** Mg_3N_2 (nitruro de magnesio). **3.138** PbC_8H_{20}. **3.140** *a*) 4.3×10^{22} átomos. *b*) 1.6×10^2 pm. **3.142** 28.97 g/mol. **3.144** 3.1×10^{23} moléculas/mol. **3.146** *a*) $C_3H_8 + 3H_2O \longrightarrow 3CO + 7H_2$. *b*) 9.09×10^2 kg. **3.148** *a*) Hay sólo un reactivo, así que usar el "reactivo limitante" es innecesario. *b*) El término "reactivo limitante" suele aplicarse sólo a un reactivo. **3.150** *a*) \$0.47/kg. *b*) 0.631 kg K_2O. **3.152** $BaBr_2$. **3.154** NaCl: 32.17%; Na_2SO_4: 20.09%; $NaNO_3$: 47.75%.

CAPÍTULO 4

4.8 *c*). **4.10** *a*) Electrólito fuerte. *b*) No electrólito. *c*) Electrólito débil. *d*) Electrólito fuerte. **4.12** *b*) y *c*) **4.14** HCl no se ioniza en benceno. **4.18** *b*). **4.20** *a*) Insoluble. *b*) Soluble. *c*) Soluble. *d*) Insoluble. *e*) Soluble. **4.24** *a*) Agregar iones cloruro. *b*) Agregar iones hidróxido. *c*) Agregar iones carbonato. *d*) Agregar iones sulfato. **4.32** *a*) Base de Brønsted. *b*) Base de Brønsted. *c*) Ácido Brønsted. *d*) Base de Brønsted y ácido Brønsted. **4.34** *a*) $CH_3COOH + K^+$

$+ OH^- \longrightarrow K^+ + CH_3COO^- + H_2O$; $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$. *b*) $H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O$; $H_2CO_3 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O$. *c*) $2H^+ + 2NO_3^- + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^- + 2H_2O$; $2H^+ + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O$. **4.44** *a*) $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$; $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$. Agente oxidante: O_2; agente reductor: Fe. *b*) $2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: Cl_2; agente reductor: Br^-. *c*) $Si \longrightarrow Si^{4+} + 4e^-$; $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$. Agente oxidante: F_2; agente reductor: Si. *d*) $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: Cl_2; agente reductor: H_2. **4.46** *a*) +5. *b*) +1. *c*) +3. *d*) +5. *e*) +5. *f*) +5. **4.48** Todos son cero. **4.50** *a*) −3. *b*) −1/2. *c*) −1. *d*) +4. *e*) +3. *f*) −2. *g*) +3. *h*) +6. **4.52** Li y Ca. **4.54** *a*) Ninguna reacción. *b*) Ninguna reacción. *c*) $Mg + CuSO_4 \longrightarrow MgSO_4 + Cu$. *d*) $Cl_2 + 2KBr \longrightarrow Br_2 + 2KCl$. **4.56** *a*) Combinación. *b*) Descomposición. *c*) Desplazamiento. *d*) Dismutación **4.60** Disolver 15.0 g de $NaNO_3$ en suficiente agua para integrar 250 mL. **4.62** 10.8 g. **4.64** *a*) 1.37 *M*. *b*) 0.426 *M*. *c*) 0.716 *M*. **4.66** *a*) 6.50 g. *b*) 2.45 g. *c*) 2.65 g. *d*) 7.36 g. *e*) 3.95 g. **4.70** 0.0433 *M*. **4.72** 126 mL. **4.74** 1.09 *M*. **4.76** *i*) Sólo el oxígeno soporta la combustión. *ii*) Sólo el CO_2 reacciona con $Ca(OH)_2$ para formar $CaCO_3$ (precipitado blanco). **4.78** 1.26 *M*. **4.80** 0.171 *M*. **4.82** 0.115 *M*. **4.84** Ag: 1.25 g; Zn: 2.12 g. **4.86** NaOH 0.0721 *M*. **4.88** 24.0 g/mol; Mg. **4.90** 1.72 *M*. **4.92** Sólo Fe(II) se oxida por medio de una disolución de $KMnO_4$ y por lo tanto puede cambiar del color púrpura a incoloro. **4.94** Los iones son eliminados al precipitarse el $BaSO_4$. **4.96** *a*) Prueba de conductividad. *b*) Sólo el NaCl reacciona con $AgNO_3$ para formar el precipitado de AgCl. **4.98** El ion Cl^- no puede aceptar ningún electrón. **4.100** La reacción es demasiado violenta. **4.102** Usar bicarbonato de sodio: $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$. El NaOH es una sustancia cáustica y este uso de ella no es seguro. **4.104** *a*) Conductividad. Reacción con $AgNO_3$ para formar AgCl. *b*) Soluble en agua. No electrolítica. *c*) Posee propiedades de los ácidos. *d*) Soluble. Reacciona con ácidos para producir CO_2. *e*) Electrólito soluble y fuerte. Reacciona con ácidos para producir CO_2. *f*) Electrólito débil y ácido débil. *g*) Soluble en agua. Reacciona con NaOH para producir un precipitado de $Mg(OH)_2$. *h*) Electrólito fuerte y base fuerte. *i*) Olor característico. Electrólito débil y base débil. *j*) Insoluble. Reacciona con ácidos. *k*) Insoluble. Reacciona con ácidos para producir CO_2. **4.106** NaCl: 44.11%; KCl: 55.89%. **4.108** *a*). $AgOH(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow AgNO_3(ac) + H_2O(l)$. **4.110** 1.33 g. **4.112** 56.18%. **4.114** *a*) 1.40 *M*. *b*) 4.96 g. **4.116** *a*) 8.316×10^{-7} *M*. *b*) 3.286×10^{-5} g. **4.118** 0.0680 *M*. **4.120** *a*) Precipitación: $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$; ácido-base: $Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O$; redox: $MgCl_2 \longrightarrow Mg + Cl_2$. *b*) NaOH es más costoso que el CaO. *c*) La dolomita proporciona Mg adicional. **4.122** D < A < C < B. D = Au, A = Cu, C = Zn, B = Mg.

CAPÍTULO 5

5.8 *a*) 6.58×10^{14}/s. *b*) 1.22×10^8 nm. **5.10** 2.5 min. **5.12** 4.95×10^{14}/s. **5.16** *a*) 4.0×10^2 nm. *b*) 5.0×10^{-19} J. **5.18** 1.2×10^2 nm (UV). **5.20** *a*) 3.70×10^2 nm. *b*) UV. *c*) 5.38×10^{-19} J. **5.22** 8.16×10^{-19} J. **5.26** Usar un prisma. **5.28** Comparar los espectros de emisión con los que hay en la Tierra de los elementos conocidos. **5.30** 3.027×10^{-19} J. **5.32** 6.17×10^{14}/s. 486 nm. **5.34** 5. **5.40** 1.37×10^{-6} nm. **5.42** 1.7×10^{-23} nm. **5.56** $\ell = 2$: $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. $\ell = 1$: $m_\ell = -1, 0, 1$. $\ell = 0$: $m_\ell = 0$. **5.58** *a*) $n = 3$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$. *b*) $n = 4$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. *c*) $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. En todos los casos, $m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. **5.60** La diferencia sólo es en la orientación. **5.62** 6*s*, 6*p*, 6*d*, 6*f*, 6*g* y 6*h*. **5.64** $2n^2$. **5.66** *a*) 3. *b*) 6. *c*) 0. **5.68** No hay apantallamiento en un átomo de H. **5.70** *a*) $2s < 2p$. *b*) $3p < 3d$. *c*) $3s < 4s$. *d*) $4d < 5f$. **5.76** Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. B: $1s^2 2s^2 2p^1$. F: $1s^2 2s^2 2p^5$. **5.78** B(1), Ne(0), P(3), Sc(1), Mn(5), Se(2), Kr(0), Fe(4), Cd(0), I(1), Pb(2). **5.88** $[Kr]5s^2 4d^5$. **5.90** Ge: $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^2$. Fe: $[Ar]4s^2 3d^6$. Zn: $[Ar]\ 4s^2 3d^{10}$. Ni: $[Ar]4s^2 3d^8$. W: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^4$. Tl: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$. **5.92** S^+. **5.94** *a*) Incorrecto. *b*) Correcto. *c*) Incorrecto. **5.96** *a*) Un *e* en un 2*s* y un *e* en cada orbital 2*p*. *b*) 2*e* en cada orbital 4*p*, 4*d* y 4*f*. *c*) 2*e* en cada uno de los 5 orbitales 3*d*. *d*) Un *e* en un orbital 2*s*. *e*) 2*e* en un orbital *f*. **5.98** Propiedades de onda. **5.100** *a*) 1.05×10^{-25} nm. *b*) 8.86 nm. **5.102** *a*) 1.20×10^{18} fotones. *b*) 3.76×10^8 W. **5.104** 419 nm. En teoría, sí; en la práctica, no. **5.106** 3.0×10^{19} fotones. **5.108** He^+: 164 nm, 121 nm, 109 nm, 103 nm (todos en la región UV). H: 657 nm, 487 nm, 434 nm, 411 nm (todos en la región visible). **5.110** 1.2×10^2 fotones. **5.112** La luz amarilla generará más electrones, la luz azul generará más electrones con mayor energía cinética. **5.114** *a*) He. *b*) N. *c*) Na. *d*) As. *e*) Cl. Consulte la tabla 7.3 para ver las configuraciones electrónicas en estado fundamental. **5.116** Pudieron haber descubierto las propiedades de onda de los electrones. **5.118** 7.39×10^{-2} nm. **5.120** *a*) Falso. *b*) Falso. *c*) Verdadero. *d*) Falso. *e*) Verdadero. **5.122** 2.0×10^{-5} m/s. **5.124** *a*) y *f*) violan el principio de exclusión de Pauli; *b*), *d*) y *e*) violan la regla de Hund. **5.126** 2.8×10^6 K. **5.128** 17.4 pm. **5.130** 0.929 pm; 3.23×10^{20}/s. **5.132** *a*) B: 4 ⟶ 2; C: 5 ⟶ 2. *b*) A: 41.1 nm; B: 30.4 nm. *c*) 2.18×10^{-18} J. *d*) La secuencia muestra que el electrón ha sido desprendido del ion. **5.134** $n = 1$: 1.96×10^{-17} J; $n = 5$: 7.85×10^{-19} J. 10.6 nm. **5.136** 3.87×10^5 m/s. **5.138** Fotosíntesis y visión. **5.140** *a*) $T \approx 6000$ K. *b*) Miden la radiación de la estrella. Grafican la energía radiante contra la longitud de onda y determinan $\lambda_{máx}$. Usan la ley de Wien para determinar la temperatura de la superficie.

CAPÍTULO 6

6.20 *a*) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. *b*) Representativo. *c*) Paramagnético. **6.22** *a*) y *d*); *b*) y *e*); *c*) y *f*). **6.24** *a*) Grupo 1A. *b*) Grupo 5A. *c*) Grupo 8A, *d*) Grupo 8B. **6.26** Fe. **6.28** *a*) [Ne]. *b*) [Ne]. *c*) [Ar]. *d*) [Ar]. *e*) [Ar]. *f*) $[Ar]3d^6$. *g*) $[Ar]3d^9$. *h*) $[Ar]3d^{10}$. **6.30** *a*) Cr^{3+}. *b*) Sc^{3+}. *c*) Rh^{3+}. *d*) Ir^{3+}. **6.32** Be^{2+} y He; F^- y N^{3-}; Fe^{2+} y Co^{3+}; S^{2-} y Ar. **6.38** Na > Mg > Al > P > Cl. **6.40** F. **6.42** La carga nuclear efectiva que los electrones exteriores sienten se incrementa a lo largo del periodo. **6.44** $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O^{2-} < N^{3-}$. **6.46** Te^{2-}. **6.48** −199.4°C. **6.52** K < Ca < P < F < Ne. **6.54** El electrón sólo 3*p* en Al está bien protegido por los electrones 1*s*, 2*s* y 3*s*. **6.56** $1s^2 2s^2 2p^6$: 2080 kJ/mol. **6.58** 8.40×10^6 kJ/mol. **6.62** Cl. **6.64** La configuración ns^1 permite aceptar otro electrón. **6.68** Fr debe ser el más reactivo hacia el agua y el oxígeno, formando FrOH y Fr_2O_2 y FrO_2. **6.70** El grupo de elementos 1B tiene energías de ionización más altas debido al apantallamiento incompleto de los electrones *d* internos. **6.72** *a*) $Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$. *b*) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$. *c*) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$. **6.74** BaO. **6.76** *a*) Bromo. *b*) Nitrógeno. *c*) Rubidio. *d*) Magnesio. **6.78** 168 kJ/mol. Endotérmico. **6.80** M es K; X es Br. **6.82** N y O^+; Ne y N^{3-}; Ar y S^{2-}; Zn y As^{3+}; Cs^+ y Xe. **6.84** *a*) y *d*). **6.86** Gas amarillo verdoso: F_2; gas amarillo: Cl_2; líquido rojo: Br_2; sólido oscuro: I_2. **6.88** Flúor. **6.90** H^-. **6.92** Li_2O (básico); BeO (anfótero); B_2O_3 (ácido); CO_2 (ácido); N_2O_5 (ácido). **6.94** Forma iones H^+ y H^-; H^+ es un solo protón. **6.96** 0.65. **6.98** 79.9%. **6.100** 418 kJ/mol. Usar la longitud de onda máxima. **6.102** 7.28×10^3 kJ/mol. **6.104** X: Sn o Pb; Y: P; Z: metal alcalino. **6.106** 495.9 kJ/mol. **6.108** 343 nm (UV). **6.110** 604.3 kJ/mol. **6.112** K_2TiO_4. **6.114** $2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \longrightarrow 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2$. **6.116** N_2O (+1), NO (+2), N_2O_3

(+3), NO_2 y N_2O_4 (+4), N_2O_5 (+5). **6.118** Cuanto más grande sea la carga nuclear efectiva, más apretadamente se encontrarán sujetos los electrones. El radio atómico será pequeño y la energía de ionización será grande. **6.120** punto de fusión: 6.3°C; punto de ebullición: 74.9°C. **6.122** El calor generado a partir de la desintegración nuclear puede descomponer compuestos. **6.124** Ar: 39.95 uma; K: 39.10 uma. **6.126** Z = 119; $[Rn]7s^25f^{14}6d^{10}7p^68s^1$. **6.128** Grupo 2A. **6.130** *a*) SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4. *b*) RbH más iónico. *c*) $Ra + 2H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2$. *d*) Be. **6.132** Vea capítulo. **6.134** Carbono (diamante). **6.136** 419 nm. **6.138** La primera energía de ionización del He es menos del doble de la ionización del H debido a que el radio del He es mayor que el de H y el apantallamiento en He hace que Z_{efect} sea menor que 2. En He^+, no hay apantallamiento y la mayor atracción nuclear hace que la segunda ionización del He sea mayor que el doble de la energía de ionización de H. **6.140** Z_{efect}: Li (1.26); Na (1.84); K (2.26). Z_{efect}/n: Li (0.630); Na (0.613); K (0.565). Z_{efect} incrementa a medida que n aumenta. Así, Z_{efect}/n se mantiene muy constante.

CAPÍTULO 7

7.16 *a*) RbI, yoduro de rubidio. *b*) Cs_2SO_4, sulfato de cesio. *c*) Sr_3N_2, nitruro de estroncio. *d*) Al_2S_3, sulfuro de aluminio.

7.18 *a*) $\cdot Sr\cdot + \cdot\ddot{Se}\cdot \longrightarrow Sr^{2+} : \ddot{Se} :^{2-}$

b) $\cdot Ca\cdot + 2H\cdot \longrightarrow Ca^{2+}\ 2H :^-$

c) $3Li\cdot + \cdot\ddot{N}\cdot \longrightarrow 3Li^+ : \ddot{N} :^{3-}$

d) $2\cdot Al\cdot + 3\cdot\ddot{S}\cdot \longrightarrow 2Al^{3+}\ 3 : \ddot{S} :^{2-}$

7.20 *a*) BF_3, covalente. Trifluoruro de boro. *b*) KBr, iónico. Bromuro de potasio. **7.26** 2195 kJ/mol. **7.36** C—H < Br—H < F—H < Li—Cl < Na—Cl < K—F. **7.38** Cl—Cl < Br—Cl < Si—C < Cs—F. **7.40** *a*) Covalente. *b*) Polar covalente. *c*) Iónico. *d*) Polar covalente.

7.44 *a*) $:\ddot{F}—\ddot{O}—\ddot{F}:$ *b*) $:\ddot{F}—\ddot{N}=\ddot{N}—\ddot{F}:$

c) $H—Si(H)(H)—Si(H)(H)—H$ *d*) $^-:\ddot{O}—H$

e) $H—C(H)(:Cl:)—C(=O:)—\ddot{O}:^-$ *f*) $H—C(H)(H)—N^+(H)(H)—H$

7.46 *a*) $^-:\ddot{O}—\ddot{O}:^-$ *b*) $^-:C\equiv C:^-$

c) $:N\equiv O:^+$

7.52 $:\ddot{O}(:^-)—Cl(=O:)(—\ddot{O}:^-) \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}—Cl^+(=O:)(—\ddot{O}:^-) \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}—Cl(=O:)(=\ddot{O})$

7.54 $H—C=N^+=N^- \longleftrightarrow H—C^-—N^+\equiv N:$

7.56 $\ddot{O}=C=\ddot{N}^- \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}—C\equiv N: \longleftrightarrow :\ddot{O}^+\equiv C—\ddot{N}:^{2-}$

7.62 $^+\ddot{Cl}=Be^{2-}=\ddot{Cl}^+$ No es posible.

7.64 $Cl—Sb(Cl)(Cl)—Cl$ No se obedece la regla del octeto.

7.66 $Cl—Al^-(Cl)(Cl)—Cl$ Enlace covalente coordinado.

7.68 Iónico: RbCl, KO_2; covalente: PF_5, BrF_3, CI_4. **7.70** Iónico: NaF, MgF_2, AlF_3; covalente: SiF_4, PF_5, SF_6, ClF_3. **7.72** KF: iónico, punto de fusión alto, soluble en agua, su fusión y disolución conducen la electricidad. C_6H_6: molécula discreta y covalente, punto de fusión bajo, insoluble en agua, no conduce la electricidad.

7.74 $^-\ddot{N}=N^+=\ddot{N}^- \longleftrightarrow :N\equiv N^+—\ddot{N}:^{2-} \longleftrightarrow {}^{2-}:\ddot{N}—N^+\equiv N:$

7.76 *a*) $AlCl_4^-$. *b*) AlF_6^{3-}. *c*) $AlCl_3$. **7.78** CF_2: viola la regla del octeto; LiO_2: energía reticular demasiado baja; $CsCl_2$: segunda energía de ionización demasiado alta para producir Cs^{2+}; PI_5: el átomo de I es demasiado voluminoso para encajar alrededor de P. **7.80** *a*) Falso. *b*) Verdadero. *c*) Falso. *d*) Falso. **7.82** N_2. **7.84** NH_4^+ y CH_4; CO y N_2; $B_3N_3H_6$ y C_6H_6.

7.86 $H—\ddot{N}(:^-)(H) + H—\ddot{O}(:)(H) \longrightarrow H—\ddot{N}(H)—H + {}^-:\ddot{O}—H$

7.88 F_3^- viola la regla del octeto.

7.90 $CH_3—\ddot{N}=C=\ddot{O} \longleftrightarrow CH_3—N^+\equiv C—\ddot{O}:^-$

7.92 *c*) No hay enlace entre C y O. *d*) Grandes cargas formales.

7.94 *a*) $F—C(Cl)(Cl)—Cl$ *b*) $F—C(Cl)(Cl)—F$ *c*) $H—C(F)(Cl)—F$ *d*) $F—C(F)(F)—C(F)(F)—F$

7.96 *a*) $^-:C\equiv O:^+$ *b*) $:N\equiv O:^+$ *c*) $^-:C\equiv N:$ *d*) $:N\equiv N:$
7.98 Verdadero. **7.100** Par libre en C y carga formal negativa en C.

7.102 *a*) $:\dot{N}=\ddot{O} \longleftrightarrow {}^-\ddot{N}=O^+$ *b*) No.

7.104 Viola la regla del octeto.

7.106 $Cl(Cl)—Al(Cl)—Al(Cl)(Cl)—Cl$ Las flechas indican enlaces covalentes coordinados.

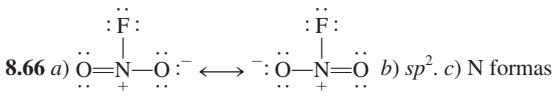
7.108 *a*) $H—C(H)=C(H)—Cl$ *b*) $H—C(H)(H)—C(H)(H)—C(H)(H)—C(H)(H)—Cl$ *c*) -1.2×10^6 kJ.

7.110 1) El MgO sólido que contiene iones Mg^+ y O^- sería paramagnético. 2) La energía reticular sería parecida al NaCl (demasiado baja).

CAPÍTULO 8

8.8 *a*) Plana trigonal. *b*) Lineal. *c*) Tetraédrica. **8.10** *a*) Tetraédrica. *b*) Con forma de T. *c*) Angular. *d*) Plana trigonal. *e*) Tetraédrica. **8.12** *a*) Tetraédrica. *b*) Angular. *c*) Plana trigonal. *d*) Lineal. *e*)

Plana cuadrada. *f*) Tetraédrica. *g*) Bipiramidal trigonal. *h*) Trigonal piramidal. *i*) Tetraédrica. **8.14** $SiCl_4$, CI_4, $CdCl_4^{2-}$. **8.20** La electronegatividad disminuye de F a I. **8.22** Más alta. **8.24** *b*) = *d*) < *c*) < *a*). **8.32** sp^3 para ambos. **8.34** B: sp^2 a sp^3; N: sigue sp^3. **8.36** De izquierda a derecha. *a*) sp^3. *b*) sp^3, sp^2, sp^2. *c*) sp^3, *sp*, *sp*, sp^3. *d*) sp^3, sp^2. *e*) sp^3, sp^2. **8.38** *sp*. **8.40** sp^3d. **8.42** 9 enlaces pi y 9 enlaces sigma. **8.44** IF_4^-. **8.50** Los espines de electrón deben aparearse en H_2. **8.52** $Li_2^- = Li_2^+ < Li_2$. **8.54** B_2^+. **8.56** La teoría MO predice que O_2 es paramagnético. **8.58** $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$. **8.60** B_2 contiene un enlace pi; C_2 contiene 2 enlaces pi. **10.64** El círculo presenta deslocalización electrónica.

8.66 *a*)  *b*) sp^2. *c*) N formas enlaces sigma con átomos de F y O. Hay un orbital molecular pi deslocalizado sobre los átomos de N y O. **8.68** sp^2. **8.70** Lineal. Medición de momento dipolar. **8.72** El gran tamaño de Si produce deficientes traslapes laterales de los orbitales *p* para formar enlaces pi. **8.74** XeF_3^+: en forma de T; XeF_5^+: piramidal cuadrada; SbF_6^-: octaédrica. **8.76** *a*) 180°. *b*) 120°. *c*) 109.5°. *d*) Aproximadamente 109.5°. *e*) 180°. *f*) Aproximadamente 120°. *g*) Aproximadamente 109.5°. *h*) 109.5°. **8.78** sp^3d. **8.80** ICl_2^- y $CdBr_2$. **8.82** *a*) sp^2. *b*) Molécula a la derecha. **8.84** El enlace pi en el *cis*-dicloroetileno impide la rotación. **8.86** O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$. **8.88** C: todos los átomos de C de un solo enlace son sp^3, los átomos de C de enlace doble son sp^2; N: los átomos de N de enlace sencillo son sp^3, los átomos de N que forman un enlace doble son sp^2, el átomo de N que forma dos enlaces dobles es *sp*. **8.90** Sí tiene orbitales 3*d*, así que se puede agregar agua a Si (expansión de nivel de valencia). **8.92** C: sp^2; N: el átomo de N que forma un enlace doble es sp^2, los otros son sp^3. **8.94** *a*) Utilizar un horno convencional. *b*) No. Las moléculas polares absorberían las microondas. *c*) Las moléculas de agua absorben parte de las microondas. **8.96** El pequeño tamaño de F produce un enlace más corto y una mayor repulsión del par libre. **8.98** 43.6%. **8.100** Segunda y tercera vibraciones. CO, NO_2, N_2O. **8.102** *a*) Las dos rotaciones de 90° se romperán y conformarán el enlace pi y convertirán el *cis*-dicloroetileno en *trans*-dicloroetileno. *b*) En enlace pi es más débil debido al menor alcance de los traslapes laterales de orbitales. *c*) 444 nm. **8.104** *a*) H_2. El electrón se elimina del orbital molecular de enlazamiento estable. *b*) N_2. Lo mismo que *a*). *c*) O. El orbital atómico en O es más estable que el orbital molecular de antienlace en O_2, *d*) El orbital atómico en F es más estable que el orbital molecular de antienlace en F_2. **8.106** *a*) $[Ne_2]$ $(\sigma_{3s})^2(\sigma^{\star}_{3s})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_z})^2(\pi_{3p_x})^2$. *b*) 3. *c*) Diamagnético. **8.108** Para todos los electrones a ser apareados en O_2 (vea tabla 10.5), la energía es necesaria para girar el espín de uno de los electrones en los orbitales moleculares de antienlace. Esta distribución es menos estable de acuerdo con la regla de Hund. **8.110** *a*) Plana y sin momento dipolo. *b*) 20 enlaces sigma y 6 enlaces pi. **8.112** La carga formal negativa se coloca en el carbono menos electronegativo, así que hay menor separación de carga y un momento dipolo menor. *b*) Tanto la estructura de Lewis como el tratamiento del orbital molecular predice un enlace triple. *c*) C. **8.114** O=C=C=C=O. La molécula es linear y no polar.

CAPÍTULO 9

9.8 Metano. **9.10** *a*) Fuerzas de dispersión. *b*) Fuerzas de dispersión y fuerzas dipolo-dipolo. *c*) Igual que *b*). *d*) Fuerzas de dispersión y ion-ion. *e*) Igual que *a*). **9.12** *e*). **9.14** Sólo el 1-butanol puede formar enlaces de hidrógeno. **9.16** *a*) Xe. *b*) CS_2. *c*) Cl_2. *d*) LiF. *e*) NH_3. **9.18** *a*) Enlace hidrógeno y fuerzas de dispersión. *b*) Fuerzas de dispersión. *c*) Fuerzas de dispersión. *d*) Enlace covalente. **9.20** El compuesto a la izquierda puede formar un enlace hidrógeno intramolecular. **9.32** Entre el etanol y el glicerol. **9.38** scc: 1; bcc: 2; fcc: 4. **9.40** 6.20×10^{23} átomos de Ba/mol. **9.42** 458 pm. **9.44** XY_3, **9.46** *d*), **9.48** *a*), *b*), *d*). **9.50** scc: 52.4%; bcc: 68.0%; fcc: 74.0%.

CAPÍTULO 10

10.14 *a*) $A + C \rightleftharpoons AC$. *b*) $A + D \rightleftharpoons AD$. **10.16** 1.08×10^7. **10.18** 3.5×10^{-7}. **10.20** *a*) 0.082. *b*) 0.29. **10.22** 0.105; 0.105; 2.05×10^{-3}. **10.24** 3.3. **10.26** 4.0×10^{-6}. **10.28** 5.6×10^{23}. **10.30** $[NH_3]$ aumentará y $[N_2]$ y $[H_2]$ disminuirán. **10.34** NO: 0.50 atm; NO_2: 0.020 atm. **10.36** $[I] = 8.58 \times 10^{-4}$ *M*; $[I_2] = 0.0194$ *M*.; $[I_2] = 0.0194$ *M*. **10.38** *a*) 0.52. *b*) $[CO_2] = 0.48$ *M*, $[H_2] = 0.020$ *M*, $[CO] = 0.075$ *M*, $[H_2O] = 0.065$ *M*. **10.44** *a*) Desplazamiento de la posición de equilibrio hacia la derecha. *b*) Sin efecto. *c*) Sin efecto. **10.46** *a*) Sin efecto. *b*) Sin efecto. *c*) Desplazamiento de la posición de equilibrio hacia la izquierda. *d*) Sin efecto. *e*) Hacia la izquierda. **10.48** *a*) Hacia la derecha. *b*) Hacia la izquierda. *c*) Hacia la derecha. *d*) Hacia la izquierda. *e*) Sin efecto. **10.50** *a*) NO: 0.24 atm; Cl_2: 0.12 atm. *b*) 0.017. **10.52** *a*) Sin efecto. *b*) Se formará más CO_2 y H_2O. **10.54** *a*) 1.7. *b*) A: 0.69 atm, B: 0.81 atm. **10.56** 1.5×10^5. **10.58** 5.0×10^1 atm. **10.60** *a*) 1.16. *b*) 53.7%. **10.62** *a*) 0.49 atm. *b*) 0.23. *c*) 0.037. *d*) Mayor que 0.037 mol. **10.64** $[H_2] = 0.070$ *M*, $[I_2] = 0.182$ *M*, $[HI] = 0.825$ *M*. **10.66** *c*). **10.68** 0.0231; 9.60×10^{-4}. **10.70** NO_2: 0.100 atm; N_2O_4: 0.09 atm. **10.72** 4.0.

CAPÍTULO 11

11.4 *a*) NO_2^-. *b*) HSO_4^-. *c*) HS^-. *d*) CN^-. *e*) $HCOO^-$. **11.6** *a*) H_2S. *b*) H_2CO_3. *c*) HCO_3^-. *d*) H_3PO_4. *e*) $H_2PO_4^-$. *f*) HPO_4^{2-}. *g*) H_2SO_4. *h*) HSO_4^-. *i*) HSO_3^-. **11.8** *a*) CH_2ClCOO^-. *b*) IO_4^-. *c*) $H_2PO_4^-$. *d*) HPO_4^{2-}. *e*) PO_4^{3-}. *f*) HSO_4^-. *g*) SO_4^{2-}. *h*) IO_3^-. *i*) SO_3^{2-}. *j*) NH_3. *k*) HS^-. *l*) S^{2-}. *m*) OCl^-. **11.16** 1.6×10^{-14} *M*. **11.18** *a*) 10.74. *b*) 3.28. **11.20** *a*) 6.3×10^{-6} *M*. *b*) 1.0×10^{-16} *M*. *c*) 2.7×10^{-6} *M*. **11.26** (1) c. (2) b y d. **11.28** *a*) Fuerte. *b*) Débil. *c*) Débil. *d*) Débil. *e*) Fuerte. **11.34** $[H^+] = [CH_3COO^-] = 5.8 \times 10^{-4}$ *M*, $[CH_3COOH] = 0.0181$ *M*. **11.36** 2.3×10^{-3} *M*. **11.40** 7.1×10^{-7}. **11.42** 1.5%. **11.48** *a*) 11.28. *b*) 9.08. **11.52** *a*), *b*) y c). **11.54** 4.74 para ambas. *a*) Es más efectiva debido a que tiene una concentración más alta. **11.56** 7.03. **11.58** 10. Más efectivo contra el ácido. **11.60** *a*) 4.82. *b*) 4.64. **11.68** *a*) 7.8×10^{-10}. *b*) 1.8×10^{-18}. **11.70** 1.80×10^{-10}. **11.72** 2.2×10^{-4} *M*.

CAPÍTULO 12

12.2 *a*) $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$. *b*) $2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \longrightarrow 2Bi + 3H_2O + 3SnO_3^{2-}$. *c*) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$. *d*) $2Cl^- + 2ClO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$.

CAPÍTULO 13

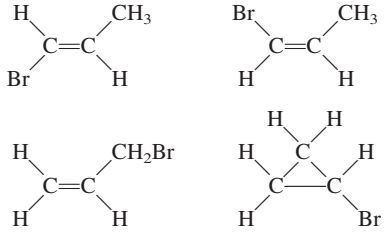
13.12 111 h. **13.14** El tostado del sulfuro seguido por la reducción del óxido con coque o monóxido de carbono. **13.24** *a*) $2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$. *b*) $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. *c*) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. *d*) $NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$. *e*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. *f*) Sin reacción. **13.26** 5.59 L. **13.30** Primero reacciona Mg con HNO_3 para formar $Mg(NO_3)_2$. En calentamiento, $2Mg(NO_3)_2 \longrightarrow 2MgO$

$+ 4NO_2 + O_2$. **13.32** El tercer electrón se desprendió del centro de neón. **13.36** 60.7 h. **13.38** *a*) 1.03 V. *b*) 3.32×10^4 kJ/mol. **13.40** $4Al(NO_3)_3 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$.

CAPÍTULO 14

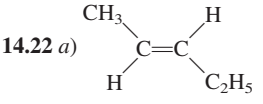
14.12 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$. $CH_3CH_2CH_2CHClCH_3$. $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$.

14.14

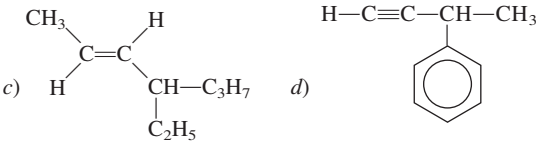


14.16 *a*) Alqueno o cicloalcano. *b*) Alquino. *c*) Alcano. *d*) Igual que *a*). *e*) Alquino. **14.18** No, demasiada tensión. **14.20** *a*) 2-metilpentano. *b*) 2,3,4-trimetilhexano. *c*) 3-etilhexano. *d*) 3-metil-1,4-pentadieno. *e*) 2-pentina. *f*) 3-fenil-1-penteno.

14.22 *a*) *b*)



c) *d*)



14.26 *a*) 1,3-dicloro-4-metilbenceno. *b*) 2-etil-l,4-dinitrobenceno. *c*) 1,2,4,5-tetrametilbenceno. **14.30** *a*) Éter. *b*) Amina. *c*) Aldehído. *d*) Cetona. *e*) Ácido carboxílico. *f*) Alcohol. *g*) Aminoácido. **14.32** $HCOOH + CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$. Formiato de metilo. **14.34** $(CH_3)_2CH—O—CH_3$. **14.36** *a*) Cetona. *b*) Éster, *c*) Éter.

ÍNDICE ANALÍTICO

Los números de página seguidos de una "n" indican que la entrada se encuentra en las notas.

A

Acción
  capilar, 311
  de masas, ley de, 328, 329
Aceptor de protones, 100
Acero
  proceso de manufactura del, 420
  templado del, 421
Acetileno (C_2H_2), 282
Acetona, 452
Ácido, 39
  acético (CH_3COOH), 43, 93
    ionización del, 93
  ascórbico, 62
  carbónico, 39
  cianhídrico (HCN), 103
  clorhídrico (HCl), 39, 93, 101
  clórico, 39
  conjugado, 362
  constante de ionización de un, 373
  de Brønsted, 100, 362
  débil, 101
  diprótico, 101
  fosfórico (H_3PO_4), 39, 40, 61
  fuerte, 101
  nítrico (HNO_3), 39, 93, 101
  sulfúrico, 39
Ácidos
  Brønsted-Lowry, 100n
  carboxílicos, 452
  débiles, 369
  dipróticos, ionización de los, 337
  fuertes, 368
  halogenhídricos, 205
  inorgánicos, 368
  monopróticos, 101
  propiedades de los, 100
  tripróticos, 101
Actínidos, 181
Acumulador de plomo, 410
Adhesión, 311
Afinidad electrónica, 195, 198, 231
Agente(s)
  antidetonantes, 456
  oxidante, 106
  reductor, 106
Agua (H_2O), 1, 37, 259
  blanda, 99
  dura, 99
Aislantes, 423
Alcanos, 42, 440
  de cadena lineal, 42
  nomenclatura de los, 442
Alcohol
  alifático, 450
  de fricción, 450
  de madera, 450
  deshidrogenasa, 450
  desnaturalizado, 450
  etílico, 449
Alcoholes, 449
Alcóxido, 451
Aldehído, 451
  cinámico, 452
Aleación, 416
Alótropo, 29
Alótropos del oxígeno, 29
Alquenos, 446
  nomenclatura de los, 446
Alquilo, halogenuro de, 451
Alquinos, 446
  nomenclatura de los, 446
Alumbres, 433
Amalgama, 417
Aminas, 453
  aromáticas, 454
Amoniaco (NH_3), 30, 37, 41, 258
Amplitud de la onda, 132
Ángstrom, 21
Anhidro, 41
Anilina, 454
Anillo
  bencénico, 292
  benceno, 239
Anión, 28
Aniones
  dinegativos, 204
  isoelectrónicos, 184
Ánodo, 408
Antienlace, orbital molecular de, 284
Argón, 209
Arrhenius, Svante August, 100n
Aspirina, 99
Ástato, 204
Aston, Francis William, 60
Átomo(s), 16
  carga formal del, 236
  central, 254
  configuración electrónica del, 157
  de helio ionizados, 6
  de hidrógeno ionizados, 6
  energía
    de ionización de los, 191, 198
    del electrón en el, 141
  estructura de los, 2
  identidad química de un, 23
  ligante, 258
  masa de un, 52
  número de
    coordinación de un, 316
    oxidación de un, 106
  polielectrónico, 150, 156, 157
  posición axial de un, 257
  posición ecuatorial de un, 257
  propiedades de los electrones en los, 163
  terminal, 258
Aufbau, principio de, 163
Autoionización del agua, 363, 374
Avogadro, Amedeo, 54
  ley de, 54n

B

Bacteria Geobacter, 412
Balanceo de una ecuación química, 68-70
Banda(s)
  de conducción, 423
  de valencia, 422
  teoría de las, 422
Base, 41
  conjugada, 362
  de Brønsted, 100, 362
Bases
  Brønsted-Lowry, 100n
  débiles, 370
  fuertes, 369
  ionización de las, 378
  nomenclatura de, 41
  propiedades de las, 100
Batería, 409
  de celda seca, 409
  de ion litio, 411
  de mercurio, 409
Bauxita ($Al_2O_3\ 2H_2O$), 431
Benceno (C_6H_6), 239, 446
Bencenos monosustituidos, nomenclatura de los, 448
Berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), 431
Bicarbonatos, 104
Biotecnología, 5
Bloque *d*, elementos de transición del, 181
Bohr, Niels Henrik David, 139n
Bromo molecular, 114
Bromuro de plata (AgBr), 68, 395
Bromuro de potasio (KBr), 68
Brønsted, Johannes Nicolaus, 100n
Brucita [$Mg(OH)_2$], 429

C

Cal (CaO), 430
  apagada, 430
  hidratada, 430
  viva, 121, 430. *Véase también* Óxido de calcio
Calor de hidratación, 306
Cambio de concentración, 346
Cambios
  de presión, 348
  en el volumen, 348
  en la temperatura, 350
Capa de valencia, 254
  expansión de la, 280
  modelo de repulsión de los pares electrónicos de la, 254
Capacidad amortiguadora, la, 384
Capilaridad, 311
Carácter iónico porcentual, 231
Carbonato de calcio ($CaCO_3$), 99
Carbonato de sodio (Na_2CO_3), 389, 428
Carbonatos, 104
Carbono, 6
Carbono-*12*, 52
Carburo de hierro (Fe_3C), 421
Carga
  densidad de, 198
  formal del átomo, 236
  nuclear efectiva, 184
  parcial
    negativa, 236
    positiva, 236
Catión, 28
  sodio, 28
Cationes
  dipositivos, 182
  metálicos, 33
  monopositivos, 182
Cátodo, 18, 408
Ceguera al color, 16n
Celda
  combustible, 3
  cúbica
    centrada en el cuerpo, 317
    centrada en las caras, 317
    simple, 317
  de combustible bacteriana, 412
  de Daniell, 408, 409
  de Leclanché, 409
  diagrama de, 409
  electrolítica de Hall, 431
  galvánica, 407
  potencial de la, 409
  seca, batería de, 409
  unitaria, 315
  voltaica, 407
  voltaje de la, 409
Celdas
  fotovoltaicas, 3
  unitarias, tipos de, 316
Cementita, 421
Cetona, 451
Chip de silicio, 4
Ciclo de Born-Haber, 221, 222
Cicloalcanos, 445
Ciclopropano (C_3H_6), 445
Circuito integrado de silicio, 424
Cloro molecular, 113
Cloruro de
  aluminio ($AlCl_3$), 432
  berilio ($BeCl_2$), 254
  hidrógeno, 39
  potasio (KCl), 117

sodio (NaCl), 28, 31, 92, 225
usos del, 225
Cociente de reacción, 341
Coeficientes estequiométricos, 71
Cohesión, 311
Color, ceguera al, 16n
Combinación, reacción de, 109
Combustible bacteriana, celda de, 412
Combustibles fósiles, 3, 4
Combustión, reacción de, 111
Comportamiento químico, 25
Composición
de las moléculas, 29
porcentual en masa, 61
Compuesto, 8, 27
fórmula empírica de un, 64, 65
iónico, 28
bromuro de potasio, 32
masa molar de un, 58, 65
Compuestos
aromáticos, nomenclatura de los, 448
binarios, 33
covalentes, 226
inorgánicos, 33
iónicos, nomenclatura de los, 33
moleculares, nomenclatura de los, 36
orgánicos, 33
químicos, nombre de los, 33
ternarios, 34
Computación molecular, 4
Computadoras ópticas, 4
Concentración
de equilibrio, 342-343
de una disolución, 117
molar, 117
Concepto de radio atómico, 22
Condensación, 305
reacción de, 451
Conducción,
banda de, 423
electrón de, 424
Conductores, 423
Configuración electrónica del átomo, 157
Conservación de la materia, ley de la, 66
Constante de
apantallamiento, 184
equilibrio, 328
ionización de
un ácido, 373
una base, 378
Plank, 135
Rydberg, 140
Constante del producto
de solubilidad, 392
iónico, 364
Contador Geiger, 21n
Contorno de superficie, diagrama de, 154
Convenio de Estados Unidos para designar las columnas de la tabla periódica, 181
Conversión de la energía solar en electricidad, 3
Corindón (Al_2O_3), 144
Coulombio, 264
Criolita (Na_3AlF_6), 114, 431
Cuanto, 132, 135
Cuarta revolución de la medicina, 2
Cuerpo humano, elementos esenciales en el, 26
Curie, Marie, 20

D

Dalton, John, 16
Dalton, teoría atómica de, 16
Daniell, celda de, 408, 409
de Broglie, Louis Victor Pierre Raymond Duc, 144
Definición de
átomo, 17
molaridad, 117, 120
química, 2
Demócrito, 16
Densidad
de carga, 198
electrónica, 150
Descodificación del genoma humano, 2
Descomposición, reacción de, 111
Desechos
nucleares, 4
radiactivos de los procesos de fisión, 3
Desplazamiento
de halógeno, 113
de hidrógeno, 111
de metal, 112
reacción de, 111
Desproporción, reacción de, 114
Destilación
del mercurio, 417
fraccionada, 455
Deuterio, 23
Diagrama de
celda, 409
contorno de superficie, 154
orbital, 157
Diborano, 37
Dicromato de potasio ($2K_2Cr_2O_7$), 116
Diferencia de potencial eléctrico, 408
Dilución de una disolución, 119
Dióxido de
azufre (SO_2), 4, 37, 258
carbono, 4, 30, 37
sólido (hielo seco), 303
nitrógeno (NO_2), 37, 325, 326
plomo (PbO_2), 410
Dipolo
inducido, 306
instantáneo, 307
Dirección de una reacción, 340, 341
Disociación, 92
Disolución, 92
amortiguadora, 384
concentración de una, 117
dilución de, 119
estequiometría en, 117
no saturada, 393
saturada, 393
sobresaturada, 393
Disoluciones
concentradas, 119
stock, 119
Disolvente, 92
polar, 93
Doble desplazamiento, reacción de, 94
Doble enlace carbono-carbono, 446
Dolomita ($CaCO_3$-$MgCO_3$), 429
Donador de protones, 100
Dopaje de un semiconductor, 423
Dibromobencenos, 448

E

Ebullición, punto de, 9
Ecuación
de Henderson-Hasselbalch, 381, 382
de Schrödinger, 149, 150
del gas ideal, 329, 348
iónica, 97
neta, 97
molecular, 96
Ecuación química, 66
balanceada, 67
balanceo de una, 68-70
sin balancear, 68
Efecto
del ion común, 381
fotoeléctrico, 136
pantalla en átomos polielectrónicos, 159
Eficiencia de una reacción, 78
Einstein, Albert, 136
Electricidad, conversión de la energía solar en, 3
Electrólisis, 121, 410
Electrólito, 92
Electrólitos
débiles, 93
fuertes, 92
Electrón
apantallado, 159
en el átomo, energía del, 141
libre, energía del, 141
Electrón de conducción, 424
Electronegatividad, 229, 231
Electrones, 18
de valencia, 181
internos, 181
Electrones solvatados, 427
Electroquímica, 404
Elemento, 7
masa real de un, 63
radiactivo, 20
Elementos
de transición del bloque *d*, 181
de transición del bloque *f*, 181
del grupo principal, 180
esenciales en el cuerpo humano, 26
representativos, 180
traza, 26
Emisión
espectro de, 139
radiactiva del radio (Ra), 15
Empaquetamiento compacto, 318
Encalado, proceso de, 431
Energía, 2
de ionización de los átomos, 191, 198
del electrón en el átomo, 141
del orbital molecular, niveles de, 285
fuentes de, 3
reticular, 221, 223, 224
solar, 3
en electricidad, conversión de la, 3
Enlace
dativo, 242
doble carbono-carbono, 281
entalpía de, 228
inestable, 284
iónico, 219
puro, 231
longitud de, 228
momento bipolar de un, 264
momentos de, 265
orbital molecular de, 284
pi, 281, 289
polar, 229
por traslapo lateral, 281
triple carbono-carbono, 282
valencia, teoría de, 270
Enlace covalente, 226
coordinado, 242
doble, 227
estable, 284
múltiple, 227
no polar, 229
polar, 229
puro, 231
sencillo, 227
triple, 227
Enlaces
químicos, 27
sigma, 281, 289
Entalpía
de enlace, 228
del óxido de aluminio, 432
estándar de formación del fluoruro de litio, 222
Entidad masa-energía, 17
Envenenamiento por mercurio, 34
Enzima anhidrasa carbónica, 390
Enzimas, 10

Equilibrio
de solubilidad, 389
físico, 326
heterogéneo, 334, 340, 380
homogéneo, 329, 340, 380
químico, 94, 326, 346
sistema de reacción en, 346
Equilibrios múltiples, 337
Eritrocitos, 390
Escoria, 419
Esferas y barras, modelos de, 29
Esmog, 4
Espectro de emisión, 139, 140
Espectrometría de masas, 60
Espectrómetro de masas, 60
Espectros de líneas, 139
Espín del electrón, 152
número cuántico de, 152
Estabilidad de los orbitales moleculares, 287
Estado
excitado, 141, 156, 157
fundamental, 141, 156, 157
Estado de oxidación, 107
inferior, 114
intermedio, 114
superior, 114
Estados de
la materia, 9
una sustancia, 304
Estequiometría, 71
en disolución, 117
Ésteres, 453
Estroncio-90, 201
Estructura
atómica, 18
cúbica compacta, 319
hexagonal compacta, 319
Estructura de
las moléculas, 2
Lewis, 227
para la molécula de agua, 227
los átomos, 2
resonancia, 239
representación de la, 239
Etanol ($3CH_3CH_2OH$), 116, 449
Éter
corona, 427
dietílico, 451
metil propílico ($CH_3OCH_2CH_2CH_3$), 451
Éteres, 451
Etilenglicol, 450
Etileno (C_2H_4), 281
Exclusión de Pauli, principio de, 158, 163, 288
Expansión de la capa de valencia, 280

F

Faraday, Michael, 46
Fase, 304
Feromonas, síntesis de, 5
Fisión
desechos radiactivos de los procesos de, 3
nuclear, 3
Flotación, método de, 416
Fluorita (CaF_2), 114
Fluoroapatita, $[Ca_5(PO_4)_3F]$, 80
Fluoruro de litio (LiF), 219, 222
Flúor molecular, 113
Formaldehído, 451
Fórmula
empírica
de la hidrazina, 30
de un compuesto, 64, 65
del peróxido de hidrógeno, 30
estructural, 30
molecular, 29, 65
de la hidrazina, 30
del peróxido de hidrógeno, 30
Fórmulas
químicas, 29
reales de las moléculas, 30
Fosfina, 37
Fotoelectrodo iluminado, 403
Fotón, 140
Fotones, 136
Francio (Fr), 191
Frecuencia, 132
umbral, 136, 137
Fuentes de energía, 3
Fuerza
electromotriz (fem), 409
intermolecular, 228
Fuerzas
de dispersión, 305, 306-307
de Van der Waals, 305
dipolo-dipolo, 305
inducido, 305
electrostáticas, 228
intermoleculares, 191, 305
intramoleculares, 305
ion-dipolo, 305
Fullerenos, 294
Función de onda, 149, 150
Fundición hierro de, 420
Fusión
nuclear, 4, 145
punto de, 9

G

Ganga, 416
Gas
de invernadero, 447
de los pantanos, 440
ideal, ecuación del, 329, 348
noble, núcleo de, 163
Gases
de invernadero, 4
inertes, 205
monoatómicos, 27
nobles, 27, 180, 205
raros, 27
Gasolina, 455
Genes, 2
Génica, terapia, 2
Genoma humano, descodificación del, 2
Geometría
angular, 258, 259, 260
bipiramidal trigonal, 255, 256, 259, 260
en forma de bote, 445
en forma de silla, 445
molecular, 254
octaédrica, 255, 257
piramidal con base triangular, 258
plana trigonal, 255, 256
tetraédrica, 255, 256
Glucosa ($C_6H_{12}O_6$), 117
Grupo
alquilo, 443
carbonilo, 451
carboxilo, 452
etilo, 443
funcional, 440
hidroxilo, 449
metilo, 443
Grupos
funcionales, 42
o familias, 25

H

Halita, 225
Hall
celda electrolítica de, 431
proceso de, 431
Halógeno, desplazamiento de, 113
Halógenos, 27
Halogenuro de alquilo, 451
Halogenuros, 205
de ácido, 453
de hidrógeno, 205
no metálicos, 452
Heisenberg, principio de incertidumbre de, 149
Heisenberg, Werner, 149
Helio primordial, 6
Hematita (Fe_2O_3), 418
Hemoglobina (Hb), 353, 390
Hexafluoruro de azufre (SF_6), 257
Hibridación, 272
sp^2, 274, 277
sp^3, 276, 277
Hidratación, 93
Hidrato de metano, 447
Hidratos, 41
Hidrazina
fórmula empírica de la, 30
fórmula molecular de la, 30
Hidrocarburos, 42, 440
alifáticos, 440
aromáticos, 440, 446
saturados, 440
Hidrógeno, 1, 6
desplazamiento de, 111
halogenuros de, 205
puente de, 305, 309
Hidroxiapatita $[Ca_5(PO_4)_3OH]$, 389
Hidróxido de aluminio, 433
Hidróxido de bario $[Ba(OH)_2]$, 102
Hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$, 430
Hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$, 430. *Véase también* Leche de magnesia
Hidróxido de sodio (NaOH), 102
Hidruro de aluminio, 433
Hidruro de berilio (BeH_2), 241
Hidruros de boro, 433
Hielo que se quema, 447
Hierro
de fundición, 420
fundido, 420
mena de, 418, 419
proceso metalúrgico del, 418
Holografía, 145
Huella digital, 460
latente, 461
Hund, regla de, 160, 163, 291

I

Identidad química de un átomo, 23
Imágenes por resonancia magnética (IRM), 4
Impurezas
aceptoras, 424
donadoras, 424
Índice de octanaje, 455
Interacción
dipolo-dipolo inducido, 306
ion-dipolo inducido, 306
Interferencia
constructiva, 285
destructiva, 285
Ion, 28
aluminato (AlO_2^-), 431
amonio, 28
carbonato (CO^{2-}), 293
cianuro, 28
cloruro, 28
común, 380
efecto del, 381
hidronio, 101
hidróxido (OH^-), 28, 369
hipoclorito (ClO), 115
litio, batería de, 411
óxido (O^{2-}), 371
poliatómico, 108
yoduro, 114
Iones
dinegativos, 189
dispositivos, 187
espectadores, 97
monoatómicos, 28, 108
mononegativos, 189
monopositivos, 189, 202
poliatómicos, 28
tripositivos, 187, 202
Ionización, 6, 94
ácida, 374

ácido-base, 380
de las bases, 378
de los ácidos dipróticos, 337
de los átomos, energía de, 191, 198
de un ácido, constante de, 373
de una base, constante de, 378
del ácido acético, 93
del magnesio
primera energía de, 224
segunda energía de, 224
primera energía de, 192
segunda energía de, 192
tercera energía de, 192
Isómeros estructurales, 441
Isótopo(s), 23
vida media de un, 191

K

Kekulé, August, 448
Kriptón, 209

L

Lantánidos, 181
Largo alcance, ordenamiento de, 304
Láser, 144
de rubí, 144
Le Châtelier, principio de, 346, 381
Leche de magnesia, 99, 430
Leclanché, celda de, 409
Lewis, Gilbert, 218, 226
Ley de acción de masas, 328, 329
Ley de Coulomb, 221, 305
Ley de Hess, 222
Ley de la conservación de la
masa, 17
materia, 66
Ley de las octavas, 178
Ley de las proporciones
definidas, 17, 27
múltiples, 17
Leyes de Newton del movimiento, 149
Líneas, espectros de, 139
Longitud de enlace, 228
Lowry, Thomas Martin, 100n
Luz láser, propiedades de la, 145
Luz, partículas de, 136
Lluvia ácida, 4

M

Magnesio, 429
primera energía de ionización del, 224
segunda energía de ionización del, 224
Magnetita (Fe_3O_4), 418
Manganeso, nódulos de, 416
Manto, 26
Manufactura del acero, proceso de, 420
Masa, 10
de los átomos y las moléculas, relaciones de, 52
de un átomo, 52
Masa atómica, 52
del fósforo, 54
del sodio, 54
promedio, 52
Masa, fórmula, 59
Masa molar, 54
de un compuesto, 58, 65
Masa molecular, 57
Masa real de un elemento, 63
Materia, estados de la, 9
Materiales superconductores a temperatura ambiente, 4
Maxwell, James Clerk, 133
modelo de, 133
teoría de, 133
Mecánica
cuántica, 150
ondulatoria, 150
Medicina, cuarta revolución de la, 2
Medidas de salud pública, 2
Medio acuoso, 67
Mena, 416
de hierro, 418, 419
Mendeleev, Dmitri, 178
Mendeleev, tabla periódica de, 178
Mercurio
batería de, 409
destilación del, 417
Metal, 25
desplazamiento de, 112
reducción
electrolítica de un, 418
química de un, 418
Metales, 201
alcalinos, 27, 199, 425
puntos de fusión de los, 191
alcalinotérreos, 27, 200, 429
de acuñar, 206
de transición, 34, 165, 180
ferromagnéticos, 417
Metaloide, 25
Metaloides, 201, 203
Metalurgia, 416
Metano (CH_4), 30, 37, 256, 440
Metanol (CH_3OH), 43
Metátesis, 94
Metil-ter-butil éter (MTBE), 456
Metilamina, 43
Método
de flotación, 416
de la ninhidrina, 461
del ion-electrón, 404
del mol, 71
del yodo, 461
para resolver problemas de estequiometría, 73
Mezcla, 6
heterogénea, 7
homogénea, 6
Microprocesador, 4
Microscopio
de barrido por tunelaje, 148
electrónico, 148
Mineral, 416
Modelo
atómico de Thomson, 20
de Maxwell, 133
de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV), 254
de Rutherford, 22
del pudín de pasas, 20
Modelos
de esferas y barras, 29
espaciales, 29
moleculares, 29
Mol, método del, 71
Molaridad (M), 117
definición de, 117, 120
Molécula, 27
de agua, estructura de Lewis para la, 227
de benceno (C_6H_6), 292
de carbono (C_2), 290
de litio (Li_2), 290
de oxígeno (O_2), 290
diatómica, 27
Moléculas
con número impar de electrones, 242
biatómicas homonucleares, 289
estructura de las, 2
fórmulas reales de las, 30
polares, 265
poliatómicas, 27
no polares, 265
Momento dipolar de un enlace, 264
Momentos de enlace, 265
Monóxido de carbono, 37
Movimiento, leyes de Newton del, 149

N

Nanotecnología, 294
Neón, 209
Neurotransmisor, 245
Neutralización, reacción de, 103
Neutrones, 22
Nitrato de plata ($AgNO_3$), 68
Nitrato de plomo [$Pb(NO_3)_2$], 94
Nitrógeno, 6
Nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$), 245
Nitruros metálicos, 203
Nivel
basal, 141
excitado, 141
Niveles de energía del orbital molecular, 285
No electrólito, 92
No metal, 25
No metales, 203
Nodos, 145
Nódulos de manganeso, 416
Nombre de los compuestos químicos, 33
Nomenclatura
de ácidos, 39
de los alcanos, 442
de los alquenos, 446
de los alquinos, 446
de los bencenos monosustituidos, 448
para el número atómico y el número de masa de un elemento, 23
química, 33
Nomenclatura de los compuestos
aromáticos, 448
iónicos, 33
moleculares, 36
binarios, 36
Nube difusa, 306
Nuclear
fisión, 3
fusión, 4
Núcleo de(l)
argón, 164
átomo, 21
gas noble, 163
helio, 164
kriptón, 164
la tierra, 26
neón, 164
radón, 164
xenón, 164
Número
atómico (**Z**), 23
cuántico
de espín del electrón, 152
del momento angular, 151
magnético, 151
principal, 140, 151
de Avogadro (N_A), 52
de coordinación de un átomo, 316
Número de oxidación, 232
de un átomo, 106
reglas para asignar el, 108

O

Octavas, ley de las, 178
Octeto
expandido, 242
incompleto, 241
Olefinas, 446
Onda, 132
amplitud de la, 132
de luz, teoría de la, 136
electromagnética, 133
estacionaria, 144, 145
longitud de, 132
rapidez de una, 133
Orbital atómico, 150, 284
Orbital molecular
de antienlace, 284
de enlace, 284
niveles de energía del, 285
pi (π) de antienlace, 286
pi (π) de enlace, 286
sigma (σ) de antienlace, 285
sigma (σ) de enlace, 285
Orbitales
d, 154
f, 154

híbridos, 272
moleculares, 284
deslocalizados, 292
estabilidad de los, 287
teoría de, 270, 284
p, 154
s, 153
traslapo de, 270, 271
Orbitales moleculares, teoría de, 270, 284, 422
Orden de enlace, 288
Ordenamiento de largo alcance, 304
Ortoclasa ($KALSi_3O_8$), 431
Oxiácidos, 39, 203
Oxianiones, 40
Oxidación
estado de, 107
inferior, estado de, 114
intermedio, estado de, 114
proceso de, 420
reacción de, 106
reglas para asignar el número de, 108
semirreacción de, 105, 404
superior, estado de, 114
Óxido de aluminio, 32
entalpía del, 432
Óxido de calcio (CaO), 121
Óxido de magnesio (MgO), 105, 430
Óxido nítrico (NO), 245
Óxidos, 200
ácidos, 208
anfóteros, 207
básicos, 207
de nitrógeno, 4
neutros, 208
Oxígeno, 1, 6, 29
proceso básico con, 420
Oxihemoglobina [HbO_2], 353
Ozono, 29

P

Par
conjugado ácido-base, 362, 384
enlazante, 254
Pares
conjugados ácido-base, propiedades de los, 370
libres, 226
Partículas
α (alfa), 20, 21
con carga negativa, 18
de luz, 136
subatómicas, 17
Pauli, Wolfgang, 158
Pauling, Linus, 229
Pentacloruro de fósforo (PCl_5), 256
Periodos, 25
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), 451
fórmula empírica del, 30
fórmula molecular del, 30
Peróxidos, 200
Peso atómico, 52
Peso molecular, 57
Petróleo crudo, 455
pH
bajo (alta acidez), 366
de una disolución, 365
Picómetro (pm), 21
Piedra caliza, 99, 121. *Véase también* Carbonato de calcio
Pirita de hierro (FeS_2), 418
Pirometalurgia, 418
Placa con carga
negativa, 18
positiva, 18
Planck, constante de, 135
Planck, Max Karl Ernst Ludwig, 132
Plasma sanguíneo, 390
pOH de una disolución, 366
Polarizabilidad del átomo, 306
Polímeros, 4
Polonio, 204
Porcentaje de rendimiento, 78
Posición
axial de un átomo, 257
ecuatorial de un átomo, 257
Potencial
de la celda, 409
eléctrico, diferencia de, 408
Precipitación, reacción de, 94
Precipitado, 94
Presión, cambios de, 348
Primera energía de ionización, 192
del magnesio, 224
Principio de
Aufbau, 163
exclusión de Pauli, 158, 163, 288
incertidumbre de Heisenberg, 149
Le Châtelier, 346, 381
Proceso
básico con oxígeno, 420
de encalado, 431
de Hall, 431
de manufactura del acero, 420
de oxidación, 420
de reducción, 420
de Solvay, 428
endotérmico, 192
Haber para la síntesis de amoniaco, 354
metalúrgico del hierro, 418, 419
Producto, 67
de solubilidad
constante del, 392
insoluble. *Véase* Precipitado
iónico, 392
constante del, 364
Propiedad
extensiva, 10
física, 10
intensiva, 10
química, 10
Propiedades
de la luz láser, 145
de las bases, 100
de los ácidos, 100
de los electrones en los átomos, 163
de los pares conjugados ácido-base, 370
físicas, 25
intensivas no aditivas, 10
mensurables de la materia, 10
Proporciones definidas, ley de las, 27
Protón hidratado (H_3O^+), 101
Protones, 21
aceptor de, 100
donador de, 100
Proust, Joseph, 17
Puente
de hidrógeno, 305, 309
salino, 408
Punto de
ebullición, 9
fusión, 9
Punto reticular, 315
Puntos de
fusión de los metales alcalinos, 191
Lewis, símbolo de, 218

Q

Quasar, 6
Química
definición de, 2
orgánica, 440

R

Radiación, 18
cósmica de fondo, 6
electromagnética, 133
Radiactividad, 20
Radicales, 242
Radio atómico, 185
concepto de, 22
Radio iónico, 187
Radio (Ra), emisión radiactiva del, 15
Radón (Rn), 15, 209
Rapidez de
la luz, 133
una onda, 133
Rayos
alfa (α), 20
beta (β), 20
catódicos, tubo de, 18
gamma (γ), 20
X, 19
Reacción
ácido-base, 103
de combustión, 111
de condensación, 451
de descomposición, 111
de desplazamiento, 11
de desproporción, 114
de doble desplazamiento, 94
de metátesis, 94
de neutralización, 103
de oxidación, 106
de precipitación, 94
de reducción, 106
dirección de una, 340, 341
eficiencia de una, 78
en equilibrio, sistema de, 346
endotérmica, 350
exotérmica, 350
química, 66
rendimiento real de la, 78
rendimiento teórico de la, 78
reversible, 94, 326
termita, 432
vigorosa, 177
Reacciones
de combinación, 109
de oxidación-reducción (redox), 105, 404
de semicelda, 408
químicas, 28
Reactivo limitante, 75
Reactivos, 67
en exceso, 75
Reducción
electrolítica de un metal, 418
proceso de, 420
química de metal, 418
reacción de, 106
semirreacción de, 105, 405
Región infrarroja, 139
Regla
de Hund, 160, 163, 291
del octeto, 217, 227
Reglas para asignar el número de oxidación, 108
Relación diagonal, 198
Relaciones de masa de los átomos y las moléculas, 52
Rendimiento
porcentaje de, 78
real de la reacción, 78
teórico de la reacción, 78
Representación de la estructura de resonancia, 239
Repulsión entre
pares enlazantes, 257
pares libres, 257
un par enlazante y uno libre, 257
Resonancia, 239
representación de la estructura de, 239
Rutherford, modelo de, 22
Rydberg, constante de, 140

S

Sal común de mesa (NaCl), 28, 103, 225
Sal de roca, 225
Sales dobles, 433
Salitre de Chile, 428
Salmuera, 225
natural, 114
Salud pública, medidas de, 2
Saponificación, 453

Schrödinger, ecuación de, 149, 150
Segunda energía de ionización, 192
  del magnesio, 224
Selenio, 204
Semicelda, reacciones de, 408
Semiconductor, dopaje de un, 423
Semiconductores, 423
  tipo *n*, 424
  tipo *p*, 424
Semirreacción, 105
  de oxidación, 105, 404
  de reducción, 105, 405
Serie
  de actividad, 112
  de Balmer, 142
  de Bracket, 142
  de los lantánidos, 165
  de los actínidos, 165
  de Lyman, 142
  de Paschen, 142
  electroquímica, 112
Siderita ($FeCO_3$), 418
Sigma de
  antienlace, orbital molecular, 285
  enlace, orbital molecular, 285
Silano, 37
Símbolo de puntos de Lewis, 218
Síntesis de
  amoniaco, proceso Haber para la, 354
  feromonas, 5
Sistema
  de reacción en equilibrio, 346
  de Stock, 34
  internacional de medidas, 21
Sólido
  amorfo, 314
  cristalino, 314
Solubilidad, 394, 396
  constante del producto de, 392
  del soluto, 95
  molar, 394, 396
  producto de, 392
Soluto, 92
Sulfato de bario ($BaSO_4$), 389
Sulfitos, 104
Sulfuro de hidrógeno, 37
Sulfuros, 104
Superconductividad a temperaturas muy bajas, 4
Superconductores a
  altas temperaturas, 4
  temperatura ambiente, 4
Superóxidos, 200
Sustancia, 6
  estados de una, 304
  insoluble, 95
  ligeramente soluble, 95
  soluble, 95
Sustancias
  diamagnéticas, 159
  paramagnéticas, 159

T

Tabla periódica, 25
  convenio de Estados Unidos para designar las columnas de la, 181
  de Mendeleev, 178
  moderna, 25, 180
Técnica de destilación fraccionada, 209
Telurio, 204
Temperatura(s)
  ambiente, superconductores a, 4
  cambios en la, 350
  muy bajas, superconductividad a, 4
  superconductores a altas, 4
Templado del acero, 421
Tensión superficial, 311
Teoría
  cinética molecular, 304
  cuántica de Planck, 132, 135
  de enlace valencia, 270
  de la onda de luz, 136
  de las bandas, 422
  de orbitales moleculares, 270, 284, 422
  del Big Bang, 6
  electromagnética, 18
Terapia génica, 2
Tercera energía de ionización, 192
Tetrafluoruro de azufre (SF_4), 259
Tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4), 37, 325, 326
Tierras raras, 165
Tiocianato de hierro (III) [$Fe(SCN)_3$], 346
Tiocianato de sodio (NaSCN), 347
Tipos de celdas unitarias, 316
Traslapo de orbitales, 270, 271
Trifluoruro de boro (BF_3), 256
Trióxido de azufre, 37
Triple enlace carbono-carbono, 446
Tritio, 23
Tubo de rayos catódicos, 18

U

Unidad
  de masa atómica (uma), 52
  debye, 264
  fórmula, 59
Unidades
  moleculares discretas, 36
Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), 25, 181, 442
Uranio-235, 24
Uranio-238, 24
Urea [$(NH_2)_2CO$], 76
Usos del cloruro de sodio, 225

V

van der Waals, Johannes, 305
Vida media de un isótopo, 191
Viscosidad, 312
Voltaje de la celda, 409
Volumen, 10
  cambios en el, 348

X

Xenón, 209

Y

Yoduro de
  plomo (PbI_2), 94
  potasio (KI), 94
  zinc, 32